

Ioneninduzierte Modifikation von Graphenschichten

Von der Fakultät für Physik

der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Sevilay Akcöltekin geb. Özdemir

aus

Erzurum

1. Gutachter: Prof. Dr. Marika Schleberger
2. Gutachter: Prof. Dr. Horn-von Hoegen

Tag der Disputation: 1. Oktober 2014

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Grundlagen der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung	3
II.1. Ion-Festkörper-Wechselwirkung	3
II.1.1. Nuclear Stopping	5
II.1.2. Electronic Stopping	5
II.2. Ioneninduzierte Materialmodifikationen und ihre Beschreibung	6
II.2.1. Coulomb Explosion Modell	7
II.2.2. Thermal Spike Modell	10
II.3. Modell zur Beschreibung von Ionenspuren auf Oberflächen	12
III. Strukturierung von Volumenmaterialien	15
III.1. Bestimmung der Energieschwelle für Ionenspuren auf Oberflächen	16
III.1.1. Experimentelle Bestimmung der Energieschwelle	16
III.1.1.1. Bestrahlung unter streifendem Einfallswinkel	16
III.1.1.2. Bestrahlung unter senkrechtem Einfallswinkel	20
III.1.2. Theoretische Bestimmung der Energieschwelle	22
III.1.3. Zusammenfassung und Diskussion	24
III.2. Strukturierung von Oberflächen	27
III.2.1. Methodik	27
III.2.2. Oxide	29
III.2.3. Ionische Kristalle	35
III.2.4. Zusammenfassung und Diskussion	41
III.3. Manipulation der Adsorption durch SHI	44
III.3.1. Messungen im UHV	45
III.3.2. Messungen an Luft	46
III.3.3. Zusammenfassung und Diskussion	49

IV. Strukturierung von 2D-Materialien: Graphen	51
IV.1. Was macht Graphen so interessant?	53
IV.1.1. Seine besonderen Eigenschaften	53
IV.1.2. Historisches	54
IV.2. Vom Graphit zu Graphen	56
IV.2.1. Elektronische Bandstruktur von Graphen	57
IV.3. Herstellung von Graphen	60
IV.3.1. Top-down-Verfahren	60
IV.3.2. Bottom-up-Verfahren	62
IV.4. Sichtbarkeit von Graphen auf Isolatoren	62
IV.5. Strukturelle Defekte in Graphen	64
IV.6. Raman-Spektroskopie	66
IV.6.1. Raman-Effekt	66
IV.6.2. Raman-Spektrum von Graphen	67
V. Experimentelle Methoden	71
V.1. Präparation von Graphen auf verschiedenen Substraten	71
V.1.1. Isolatoren: Einkristalle	72
V.1.2. Leitfähige Oberflächen: Gold	75
V.1.3. Geätztes Mica	77
V.2. Raman-Spektren von exfolierten Graphenschichten auf Isolatoren	81
V.2.1. Identifizierung von SLG und BLG	81
V.3. Berechnung des Kontrastwertes von Graphen auf Isolatoroberflächen	84
V.3.1. Theorie	84
V.3.2. Ergebnisse	86
V.4. Bewertung der Höheninformation von Graphen auf Substraten	88
VI. Modifikation von Graphen mit Ionen	93
VI.1. Falten von Graphenschichten	94
VI.2. Bestrahlungsergebnisse Graphen Teil I	98
VI.2.1. Diskussion der Resultate	109
VI.2.1.1. Zusammenhang zwischen den Faltmustern auf Graphen und dem Einfallswinkel der Ionen	109
VI.2.1.2. Der Ioneninduzierte Faltungsmechanismus auf Graphen	112
VI.2.1.3. Welche Rolle spielt interkaliertes Wasser?	115
VI.2.1.4. Ausrichtung der Faltungsdefekte auf Graphen	120

VI.2.1.5. Zur Geometrie der Faltungen	123
VI.3. Bestrahlungsergebnisse von Graphen Teil II	125
VI.3.1. Bestrahlung von partiell freiliegendem Graphen	125
VI.3.2. Bestrahlungsergebnisse von partiell freiliegendem Graphen	126
VI.3.3. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	131
VI.4. Anwendung als Strahlungsnachweis	133
VII Zusammenfassung	135
Anhang	137

Abbildungsverzeichnis

II.1.	Veranschaulichung der <i>stopping power</i>	4
II.2.	Trajektorien für nieder- und hochenergetische Ionen	4
II.3.	Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der in das Elektronen- system deponierten Energie und induzierten atomaren Bewegung	8
II.4.	Schema Coulomb Explosion	8
II.5.	Ein Szenario zur Beschreibung von Ionenspuren auf Oberflächen	12
III.1.	Vergleich einer SrTiO ₃ Oberfläche vor und nach der Reinigung mit <i>Snow Cleaning</i>	18
III.2.	AFM Aufnahmen von SrTiO ₃ Oberflächen nach Bestrahlung mit unter- schiedlichen kinetischen Energien	19
III.3.	Die Kettenlänge als Funktion von S_e	20
III.4.	Histogramme der mittleren Abstände der Hügel im Vergleich zwischen IRR- SUD und SME	21
III.5.	TEM-Aufnahme einer bestrahlten SrTiO ₃ Probe	22
III.6.	Simulationsergebnis zur Stopping Power von Xe ²³⁺ und 92 MeV → SrTiO ₃	23
III.7.	Ioneninduziert Oberflächentemperatur von SrTiO ₃	26
III.8.	AFM-Topographien von verschiedenen Einkristallen vor der Bestrahlung	28
III.9.	Ioneninduzierte Hügel auf TiO ₂ -Oberflächen	30
III.10.	Histogramm für Durchmesser und Höhe der Hügel auf TiO ₂	31
III.11.	AFM-Topographie von Al ₂ O ₃ -Oberflächen	32
III.12.	Winkel-Kettenlänge-Relation bei Al ₂ O ₃	33
III.13.	TEM-Aufnahmen von bestrahlten CaF ₂ Proben	35
III.14.	AFM-Topographie von zwei verschiedenen CaF ₂ -Oberflächen	36
III.15.	AFM-Topographie von bestrahlten CaF ₂ Oberflächen	37
III.16.	AFM-Topographie von bestrahlten LiF-Oberflächen	38
III.17.	AFM-Topographie von bestrahlten BaF ₂ -Oberflächen	39
III.18.	AFM-Topographie von bestrahlten SrF ₂ -Oberflächen	40

III.19.	Darstellung der mittleren Abstände zwischen den Hügeln als Funktion des Einfallswinkels des Ions	41
III.20.	AFM Messungen von charakteristischen Hügelketten auf verschiedenen Materialien	42
III.21.	Topographie und atomare Auflösung einer CaF_2 -Oberfläche direkt nach dem Spalten im UHV mit RHK SPM	45
III.22.	Topographie einer bestrahlten frisch gespaltenen CaF_2 -Oberfläche aufgenommen mit einem UHV AFM/STM	46
III.23.	Die zeitliche Morphologieveränderung der CaF_2 -Oberfläche direkt nach dem Spalten	47
III.24.	Vergleich der ex situ und in situ Messungen bezüglich der Adsorbatbildung auf CaF_2	48
III.25.	Morphologische Änderung der Adsorbatinseln in Abhängigkeit der Zeit an der Luft	49
IV.1.	Graphen, 2D-Baustein für alle Kohlenstoffmaterialien	52
IV.2.	Zeitlicher Verlauf der Anzahl von Publikationen über Graphen	53
IV.3.	Herstellung von Graphenmembranen als TEM-Träger	54
IV.4.	Entwicklung der Graphenentdeckung	55
IV.5.	Schlüsselexperimente bis zur Entdeckung des Graphens	56
IV.6.	Hexagonale Struktur von Graphit	57
IV.7.	Kristallstruktur von Graphen	58
IV.8.	Energiespektrum von Graphen nach dem Tight-Binding-Modell	59
IV.9.	Mechanisch exfoliertes Graphen auf SiO_2	61
IV.10.	TEM-Messung einer mit chemischer Exfoliation hergestellten Graphenflocke	61
IV.11.	Modellierung einer SiO_2/Si nach Blake et al.	63
IV.12.	Kontrast in Abhängigkeit der SiO_2 -Schichtdicke und der Wellenlänge	64
IV.13.	TEM und STM Messungen und DFT Rechnung einer Monovakanz auf SLG	65
IV.14.	Energieschema der Rayleigh- und Raman-Streuung	67
IV.15.	Raman-Spektrum einer SLG auf SiO_2/Si -Oberfläche	68
IV.16.	Schematische Darstellung der Streuprozesse bei Raman-Spektroskopie	69
V.1.	Exfoliertes Graphen auf SrTiO_3	73
V.2.	Höhenhistogramm und Raman-Spektrum von exfoliertem Graphen auf SrTiO_3	74
V.3.	Bevorzugte Graphenkanten bei der Herstellung	75
V.4.	Topographie von Graphen/ Au -Oberfläche nach der Exfoliation	76

V.5.	Raman-Spektrum von Graphenlage auf Au und Mikroskopbild der Graphenlage	76
V.6.	Fortschreiten des Ätzprozesses bei der Entwicklung von latenten Spuren . .	78
V.7.	Geätzte Mica-Folie zeigt durchgehende Kanäle	79
V.8.	Zeitlicher Ätzprozess bei Mica-Oberflächen	79
V.9.	Analyse der Ätzgrubenflächen in Abhängigkeit von der Ätzdauer	80
V.10.	Topographie von Graphen auf einer vorstrukturierten Mica-Oberfläche . . .	81
V.11.	2D-Mode der SLG, BLG, FLG und Graphite	82
V.12.	D-Mode der SLG, BLG, FLG und Graphite	83
V.13.	Ein einfaches Modell für die Berechnung des Kontrastwertes	84
V.14.	Graphen auf verschiedenen Substraten	87
V.15.	Exfoliertes Graphen auf gespaltem NaCl-Oberfläche	89
V.16.	Auswertung der Schichtabstände der SLG auf verschiedenen Substraten . .	90
VI.1.	Faltungswinkeln von SLG nach [76]	95
VI.2.	Zigzag- und armchair-Faltungswinkel von SLG nach [173]	96
VI.3.	Falten einer Graphenschicht induziert durch Aufbringen eines Wassertropfens	97
VI.4.	Ioneninduzierte <i>nanodots</i> auf Graphen/SrTiO ₃ nach der Bestrahlung unter $\Theta=90^\circ$	99
VI.5.	Ioneninduzierte Defekte auf Graphen/SrTiO ₃ nach der Bestrahlung unter $\Theta=20^\circ$	100
VI.6.	Ioneninduzierte Defekte auf Graphen/SrTiO ₃ nach einer Bestrahlung unter $\Theta=10^\circ$	101
VI.7.	Ioneninduzierte Defekte auf Graphen/SiO ₂ und Graphen/TiO ₂ nach einer Bestrahlung unter $\Theta=10^\circ$	102
VI.8.	Faltung von SLG auf Gr/SrTiO ₃ nach der Bestrahlung unter 4° , 5° und 6°	103
VI.9.	AFM-Messungen und Raman-Spektren von unbestrahlten Gr/Substrat-Proben	105
VI.10.	AFM Messungen von vier Gr/Substrat-Proben nach einer Bestrahlung mit SHI	106
VI.11.	Statistische Auswertung von Faltungsflächen	106
VI.12.	Gefaltete Monolagen auf Graphen/SrTiO ₃ nach Bestrahlung unter $\Theta=1^\circ$. .	107
VI.13.	Gefaltete Monolagen auf TiO ₂ und SiO ₂ nach der Bestrahlung unter $\Theta=1^\circ$	108
VI.14.	Ioneninduzierte Faltungsmuster auf SLG als Funktion des Winkels	110
VI.15.	Zusammenfassung Gr/SrTiO ₃	111
VI.16.	Darstellung der Längenauswertung als Funktion des Bestrahlungswinkels . .	112
VI.17.	Bestimmung von ϵ	113

VI.18. Modelldarstellung für Defekterzeugung auf SLG	114
VI.19. Der hydrophile Charakter einer bestrahlten Gr/SrTiO ₃ -Probe (Topographie und Höhenverteilung)	115
VI.20. Graphen-Flocken mit Wasseranlagerungen	116
VI.21. Kontaktwinkelmessungen zwischen Wassertropfen und verschiedene Sub- straten	117
VI.22. Bestrahlung eines geheizten Graphen/SiO ₂	118
VI.23. Überlagerung einer hexagonalen Gitterstruktur über ein Faltmuster auf Gr/SrTiO ₃	120
VI.24. Symmetrieanalyse für die Faltungen auf vier verschiedenen Substraten unter $\Theta=3^\circ$	121
VI.25. Symmetrieanalyse für die Faltung auf SrTiO ₃ unter $\Theta=6^\circ$	122
VI.26. Symmetrieanalyse für die Faltung auf SrTiO ₃ unter $\Theta=1^\circ$	122
VI.27. Querschnittsgeometrie über einer Faltachse	124
VI.28. Schematische Darstellung der Grundidee zur Bestrahlung vom freihängen- dem Graphen	125
VI.29. Bestrahlung von partiell freiliegendem Graphen unter $\Theta=1^\circ$ (1. Beispiel) . .	127
VI.30. Bestrahlung von partiell freiliegendem Graphen unter $\Theta=1^\circ$ (2. Beispiel) . .	128
VI.31. Bestrahlung Gr/Mica-Oberfläche bei 3°	130
VI.32. Snapshot von Abbildung VI.29	131
VI.33. Bestrahlung von Gr/NaCl	133

Tabellenverzeichnis

III.1. Zusammenfassung der Bestrahlungsparameter für die Bestimmung der Schwellenenergie	17
III.2. Schwellenwerte	25
III.3. Bestrahlungstabelle	27
V.1. Experimentell ermittelte Frequenzen ν des 2D-Peaks in cm^{-1} vom SLG und BLG auf vier verschiedenen Substraten	83
V.2. Kontrastwerte von SLG auf verschiedenen Substraten	86
V.3. Höhenanalyse von Graphenlagen auf verschiedenen Substraten und Dielektrizitätskonstanten der jeweiligen Substrate	90
VI.1. Probenliste	98
VI.2. 2D-Peak-Positionen aus den Raman-Spektren in Abbildung VI.10	104
VI.3. Bestrahlungsparameter für Gr/Mica	126

I. Einleitung

Der Einsatz von schnellen schweren Ionen (SHI) mit Energien von einigen 10 MeV eröffnet neue Möglichkeiten zur Modifikation von Oberflächen-Eigenschaften auf der Nanometerskala. Abhängig von den Eigenschaften des Festkörpers und der eindringenden Ionen, können dabei mannigfaltige Strukturen auf den Festkörper-Oberflächen produziert werden. Verantwortlich dafür ist die elektronische Struktur des Festkörpermaterials. Die Wechselwirkung von Ionen mit Materie allgemein ist Bestandteil vieler Forschungsgebiete (Protontherapie, Nanostrukturierung, zerstörungsfreie Analyse). Die ersten Untersuchungen zur Wechselwirkung von Ionen in Materie reichen bis in das anfangende 20. Jahrhundert zurück. MARIE CURIE lieferte dabei einen wichtigen Beitrag als sie entdeckte, dass Alpha- und Beta-Teilchen in Materie absorbiert werden [149]. Neben E. RUTHERFORD, J.J. THOMPSON und vielen anderen hat insbesondere NIELS BOHR einen wichtigen Beitrag zum theoretischen Verständnis der Teilchen-Materie-Wechselwirkung geleistet. Bohr ging bei seinem Ansatz davon aus, dass ein Ion durch inelastische Stöße entlang der Flugbahn seine kinetische Energie auf die Elektronen im Festkörper überträgt. Bei der experimentellen Bestimmung der mittleren Reichweite von beschleunigten Ionen in Materie konnte BOHR die Reichweiten in einer Wilson-Nebelkammer richtig vorhersagen. Basierend auf BOHRs Konzept, erreichten HANS BETHE und FELIX BLOCH den nächsten Meilenstein. Sie lieferten eine quantenmechanische Beschreibung der Ion-Materie-Wechselwirkung. BOHR lieferte 1948 ein umfassendes Werk mit dem Titel *The penetration of atomic particles through matter* [36], das zu einem wichtigen Standardwerk wurde.

Das Ziel dieser Arbeit ist es einerseits, die Herstellung von Graphen mit einer geeigneten Methode auf verschiedenen Substraten durchzuführen und die Schichteigenschaften, wie z.B. die Bestimmung von Kontrastwerte, zu untersuchen. Dazu werden einige Präparationsmethoden vorgestellt. Andererseits sollen die präparierten Graphen/Substrat-Proben mittels SHI bestrahlt werden. Bevor es dazu kommt, müssen zunächst die Substrate geprüft werden. Der erste experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit geht daher der Frage nach, wie die Energiedissipation sich auf diverse Isolatoren-Oberflächen auswirkt. Die Bestrahlung mit SHI kann insbesondere im streifenden Einfallswinkel bezüglich der

I. Einleitung

Oberfläche zu langen (einige 100 bis 1000 nm) Hügelketten auf der Oberfläche von Isolator führen. Dabei werden auch zahlreiche Ergebnisse zu systematischen Untersuchungen von ioneninduzierten Hügelketten auf verschiedenen Isolator-Oberflächen geliefert und es wird auf die Abhängigkeiten vom Einfallswinkel und Material hingewiesen.

Des Weiteren werden Ergebnisse zur Bestrahlung von verschiedenen Graphen/Substrat-Proben und partiell freiliegenden Graphenflocken präsentiert. Zum Schluss wird eine mögliche Anwendung im Bereich des Strahlungsnachweises vorgestellt.

II. Grundlagen der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

II.1. Ion-Festkörper-Wechselwirkung

Wenn ein beschleunigtes Ion auf einen Festkörper auftrifft, erleidet es primär über zwei Wechselwirkungsmechanismen einen Energieverlust. Die Energieabgabe kann dabei durch elastische oder inelastische Stoßprozesse zwischen dem Ion und den Festkörperatomen erfolgen. Welcher der beiden Prozesse dominiert, hängt im Wesentlichen von der kinetischen Energie, der Masse und der mittleren Ladung des in den Festkörper einfallenden Ions ab. Ionen mit kinetischen Energien in der Größenordnung einiger keV erfahren über elastische Stoßprozesse einen nuklearen Energieverlust $(dE/dx)_n$. Wohingegen Ionen mit höheren kinetischen Energien in der Größenordnung einiger 10 MeV über inelastische Stoßprozesse zu einem elektronischen Energieverlust $(dE/dx)_e$ führen. Für den gesamten Energieverlust eines Ions gilt die Summe des nuklearen und elektronischen Energieverlustes.

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (\text{II.1})$$

In Abbildung II.1 ist der Energieverlust für eine typische Ion-Festkörper-Kombination (Xe→SrTiO₃), die in der vorliegenden Arbeit häufig diskutiert wird, als Funktion der kinetischen Energie des in den Festkörper einfallenden Ions berechnet und grafisch aufgetragen. Die Berechnung des Energieverlustes wurde mit der Software SRIM [177] durchgeführt. Der nukleare Energieverlust (roter Graph) dominiert dabei in einem Energiebereich zwischen 0,01 MeV bis ca. 2-3 MeV. Für ein Xe-Atom, welches einen SrTiO₃-Kristall durchquert, beträgt der maximale nukleare Energieverlust 3,5 keV/nm bei $E_{kin}=0,2$ MeV (siehe Maximum am roten Graph), wohingegen ab $E_{kin}=3$ MeV der elektronische Energieverlust anfängt zu dominieren, bis ein maximaler elektronischer Energieverlust von ca. 29 keV/nm für $E_{kin}=554$ MeV erreicht wird. Die für die vorliegende Arbeit interessante Energieregion befindet sich zwischen 92 MeV und 103 MeV (siehe vertikale Linie). Wie in Abbildung II.2 (b) demonstriert, erfahren Ionen aus dieser Energieregion keine signifikante Richtungsänderung (hier dargestellt auf einem Abschnitt von 1 μm). Analog

II. Grundlagen der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

zum Energietransfer lässt sich aus dem Verhältnis dE pro Weglänge dx die so genannte *stopping power* S bestimmen, wobei N der Anzahl der Atome entspricht

$$S = \frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dx} = S_n + S_e \quad (\text{II.2})$$

und S_e und S_n bezeichnen die *electronic stopping* und die *nuclear stopping*.

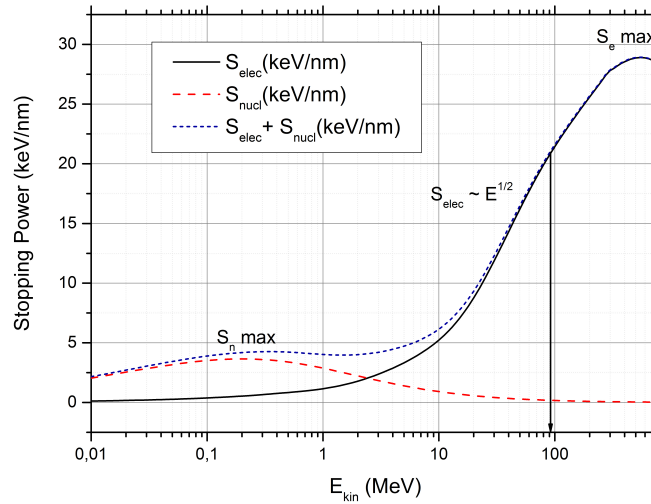


Abbildung II.1.: Darstellung der *stopping power* für $\text{Xe} \rightarrow \text{SrTiO}_3$. Die rote und schwarze Kurve zeigen jeweils den Verlauf für *nuclear stopping* S_n und *electronic stopping* S_e . Die blaue Kurve stellt die gesamte *stopping power* S dar. Die Berechnung wurde mit dem Softwarepaket SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*)[\[177\]](#) durchgeführt.

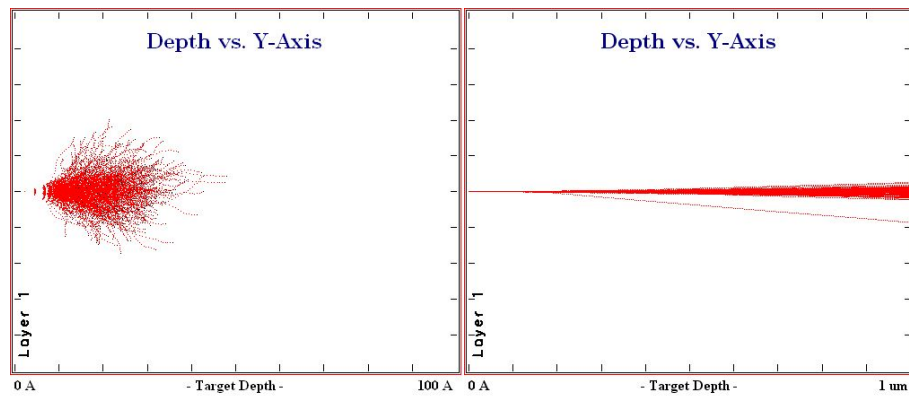


Abbildung II.2.: Links: Darstellung der Stoßkaskaden, die üblicherweise im Energiebereich sind, in dem S_n dominiert. Rechts: Darstellung einiger Trajektorien von Xe-Ionen, die mit hoher kinetischer Energie einen SrTiO_3 -Festkörper durchqueren. Simuliert wurde hier mittels SRIM [\[177\]](#).

II.1.1. Nuclear Stopping

Unter *nuclear stopping* S_n versteht man allgemein den Energietransfer vom Ion an Festkörperatome über elastische Stoßprozesse mit den Kernen der Festkörperatome. Durch die Stöße können sowohl Phononen als auch Atome aus dem Festkörper angeregt werden (Sputtern). Dabei kommt es aufgrund des hohen Energieübertrags häufig zu direkten Atomverlagerungen. Die daraus resultierende Trajektorie eines Projektils (siehe z.B. Abbildung II.2 links) lässt sich quasi als eine Kaskade aufeinander folgender Stöße mit den Festkörperatomen beschreiben. Die typischen Ionenenergien, die in dieser Arbeit zur Modifikation von diversen Oberflächen angewandt wurden, betragen 92 MeV. Der Anteil der *nuclear stopping power* entspricht mit einem dE/dx von 0.15 keV/nm ca. 0,7%. Daher werden im Folgenden nuclear stopping Effekte wie z.B. Kaskaden oder Sputtern vernachlässigt.

II.1.2. Electronic Stopping

Aus Abbildung II.1 folgt, dass bei Ionen (Xe^{23+}) mit kinetischen Energien ab ca. 10 MeV der Energieübertrag infolge von inelastischen Stößen mit den Festkörperelektronen in das Elektronensystem des Festkörpers deponiert wird. Bei der Berechnung der S_e muss man insbesondere für kinetische Energien zwischen 10 MeV und ca. 600 MeV (für $\text{Xe}^{23+} \rightarrow \text{SrTiO}_3$) zwischen zwei Berechnungsmodellen unterscheiden. Der ansteigende Bereich auf der linken Flanke des Bragg-Peaks (siehe Abbildung II.1) wird allgemein als LINDHARD-SCHARFF-SCHIOTT-Bereich (LSS) bezeichnet. Die Theorie von LSS basiert darauf, dass sich ein energetisches Ion durch ein freies Elektronengas bewegt. Dabei kommt es zur Wechselwirkung mit den Elektronen, so dass sich infolge dessen ein elektrisches Feld entlang der Flugtrajektorie aufbaut, das das Ion abbremst [105]. Der dadurch ansteigende elektronische Energieverlust wird wie folgt beschrieben

$$S_e = \xi \times 8\pi e^2 a_0 \left(\frac{Z_1 Z_2}{Z^{2/3}} \right) \left(\frac{v}{v_B} \right) \quad (\text{II.3})$$

wobei $Z = (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}$, ξ ungefähr $Z_1^{2/3}$ ist. Ein wichtiges Fazit aus der LINDHARD-SCHEN Theorie ist, dass die *electronic stopping power* etwa proportional zur Wurzel der kinetischen Energie ist

$$S_e \propto \sqrt{E_{kin}} \quad (\text{II.4})$$

Diese einfache Beziehung wurde außerdem durch Erweiterung der Theorie von LINDHARD und SCHARFF auch für Festkörperatome [106] bestätigt. Unabhängig davon kam auch FIRSOV [68] auf den gleichen Zusammenhang.

Bei höheren kinetischen Energien, d.h. rechts vom Bragg-Peak (siehe S_e in Abbildung II.1), sind grob zwei wesentliche Effekte zu berücksichtigen: Zum einen die sehr hohe Geschwindigkeit, welche durch relativistische Korrekturen berücksichtigt werden muss, und zum anderen Verluste durch Brems- und Cherenkovstrahlung. Die Beschreibung der S_e hierzu gelang BETHE und BLOCH durch ein quantenmechanisches Modell [30, 34]

$$S_e = \frac{4\pi e^4 m_e Z_p^2 N_e}{2\beta^2} \left[\ln \frac{2\gamma^2 \beta^2 c^2 m_e E_{max}}{I^2} - \psi \right] \quad (\text{II.5})$$

wobei γ den relativistischen LORENZ-Faktor ($\gamma=(1-\beta^2)^{-1/2}$) mit $\beta = v/c$ bezeichnet. I entspricht der Ionisierungsenergie, E_{max} dem maximalen Energietransfer an die Elektronen im Festkörper und ψ einem Korrekturterm, der atomare Übergänge und Dichteänderungen berücksichtigt. Für den funktionalen Zusammenhang zwischen Energieverlust und Bewegungsenergie gilt:

$$S_e \propto \frac{\ln E_{kin}}{E_{kin}} \quad (\text{II.6})$$

Basierend auf den beiden genannten Modellen wurden diverse Programme ([177], [138]) zur Berechnung der *stopping power* entwickelt. Eines der bekanntesten ist das zuvor erwähnte Simulationspaket SRIM [177]. Allerdings musste dazu noch die S_e um das Maximum herum beschrieben werden. Dies gelang BIRSACK mit Hilfe einer Interpolationsformel [31].

II.2. Ioneninduzierte Materialmodifikationen und ihre Beschreibung

Alle in dieser Arbeit behandelten Bestrahlungseffekte basieren auf der so genannten Spurbildung. Für das Ausbilden einer Ionenspur im Bereich des elektronischen Energieverlustes ist die Frage entscheidend, wie die Energie vom Elektronensystem an das Kristallgitter übertragen wird.

Die ersten Experimente, bei denen Ionenspuren entdeckt wurden, gehen auf die Arbeiten von SILK UND BARNES (1959) zurück [148]. Dabei wurden mit ^{238}U -Kernfragmenten Spuren in Mica erzeugt und anschließend mittels eines Elektronenmikroskops untersucht. Allerdings muss der Begriff Ionenspur etwas differenziert werden [136]. Einerseits ist damit der transient angeregte Bereich entlang der Projektiltrajektorie gemeint. Andererseits

werden damit häufig ioneninduzierte Defekte, also die Auswirkung der transient angeregten Bereiche, entlang der Ionentrajektorie im Festkörpervolumen bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Begriff Ionenspur mit den ioneninduzierten Strukturen auf den Oberflächen der verwendeten Substrate verknüpft. Für die Beschreibung der Ionenspuren gibt es in der Literatur mehrere Modelle, von denen hier die zwei wichtigsten im Anschluss zu diesem Abschnitt kurz dargestellt werden.

Wenn sich ein schnelles schweres Ion mit ca. 90 MeV durch einen z.B. SrTiO₃-Festkörper bewegt, deponiert es kontinuierlich Energie von ca. 20 keV/nm. Infolge der Wechselwirkung mit den Festkörperatomen erzeugt das Ion entlang einer geradlinigen Trajektorie durch das Materialvolumen eine zylindrische Ionenspur. Die hohe Energiedeposition führt lokal zu einer hohen Energiedichte innerhalb der Spur. Die höchste Energiedichte ist im Zentrum der Ionenspur lokalisiert, welche nach [125] für nichtrelativistische Ionen Geschwindigkeiten mit einem Radius von $R_c \approx \hbar v_i / 2E_g$ abgeschätzt werden kann. Für den konkreten Fall ($\text{Xe}^{23+} \rightarrow \text{SrTiO}_3$) erhält man mit $E_g = 3,25$ eV [162] ungefähr 1 bis 5 nm für den Spurradius. Entlang der Flugtrajektorie überträgt das Ion durch inelastische Stöße Energie an die Festkörperelektronen lokal um die Flugtrajektorie herum, die sich ihrerseits (häufig als δ -Elektronen bezeichnet) mit hoher kinetischer Energie aus dem Spurzentrums heraus senkrecht zur Flugtrajektorie des Ions bewegen und eine Stoßkaskade mit anderen Elektronen verursachen [93]. Dabei werden im Innern der Spur Elektronentemperaturen bis über 10000 K erreicht [132]. Die Thermalisierung im Elektronensystem beginnt bei ca. 100 fs [132]. Die zeitliche Entwicklung der Wechselwirkungsprozesse in einem Festkörper kann in Abb. II.3 zusammengefasst werden.

Nähere Details zur zeitlichen Entwicklung der Wechselwirkungsprozesse lassen sich in [145] finden.

II.2.1. Coulomb Explosion Modell

Die Idee für das Modell der Coulomb Explosion (CE) stammte von FLEISCHER et al. [69]. Wie in Abbildung II.4 schematisch dargestellt, basiert das Modell auf der elektrostatischen Abstoßung positiver Ionenrümpfe im Zentrum einer Ionenspur. Dabei wird angenommen, dass ein beschleunigtes Ion durch den Festkörper fliegt und dabei einen zylindrischen Bereich so stark ionisiert, dass nur noch positive Ladungsträger übrigbleiben. Es kommt zu einer explosionsartigen Coulomb-Abstoßung, die sich aus dem Zentrum der zylindrischen Ionenspur in eine kollektive Atombewegung umwandelt. FLEISCHER et al. lieferten dazu ein semiquantitatives Modell, das Folgendes voraussetzt:

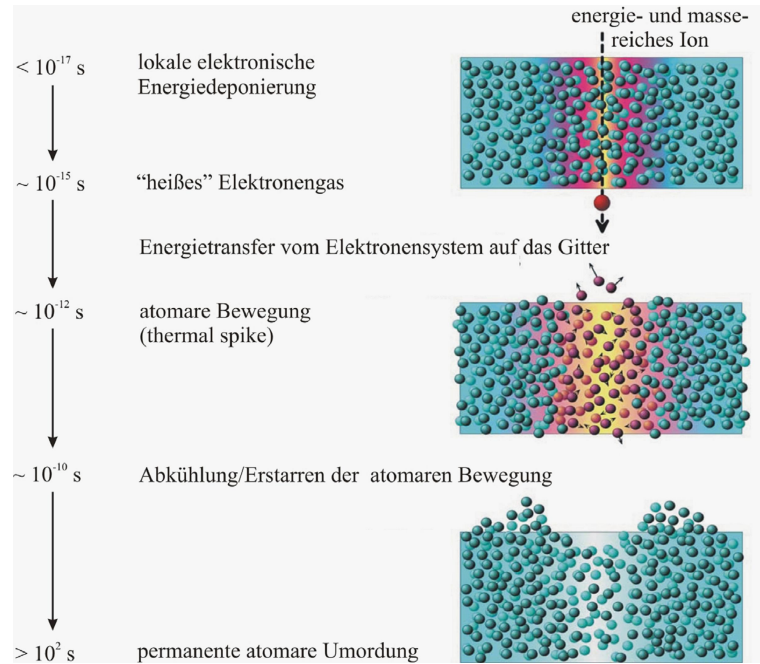


Abbildung II.3.: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der in das Elektronensystem deponierten Energie und induzierten atomaren Bewegung. [155, 145].

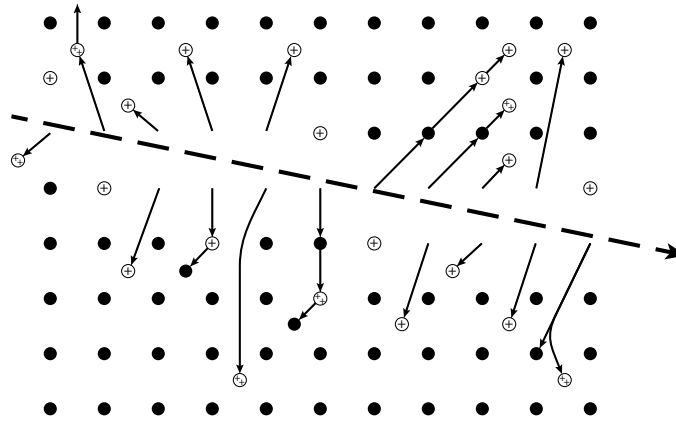


Abbildung II.4.: Schematische Darstellung der Abstoßung von Ionen infolge einer starken Ionisierung entlang der Ionenflugbahn eines hochenergetischen Ions.

1. Wenn die Coulomb-Abstoßung so stark ist, dass sie die Bindungsenergie der Gitterionen überschreitet, kommt es zu einer permanent bleibenden Spur. Liegt die Abstoßungsenergie unterhalb der Gitterbindungsenergie, so kann sich das Material möglicherweise wieder erholen bzw. rekristallisieren. Die in II.7 beschriebene Größe R wird dabei als Spannungsverhältnis bezeichnet, n ist die mittlere Ionisierung, e

die Elementarladung, ϵ die Dielektrizitätskonstante, a_0 der atomare Abstand und E entspricht dem Youngschen Elastizitätsmodul:

$$n^2 > R \equiv \frac{\epsilon a_0^4 \cdot E}{10e^2} \quad (\text{II.7})$$

2. Ferner wird vorausgesetzt, dass mindestens eine Ionisierung pro Atomlage erforderlich ist:

$$n > 1 \quad (\text{II.8})$$

3. Eine weitere Voraussetzung bezieht sich auf die Kontinuität der Spurbildung. Danach dürfen Festkörperionen durch andere Elektronen nicht wieder neutralisiert werden, bevor die Coulomb-Abstoßung sie von ihren Gitterplätzen weggeschleudert hat. FLEISCHER et al. gehen davon aus, dass die Dauer der Ionisation größer sein muss als die Diffusionszeit der Targetelektronen, welche üblicherweise bei ca. $\approx 10^{-14} \text{ s} - 10^{-13} \text{ s}$ liegt. Dies führt schließlich zur folgenden Relation

$$n_e < \frac{en_a}{\pi a_0 \mu_e k_B T t} \quad (\text{II.9})$$

wobei n_e die Anzahl der freien Festkörperelektronen beschreibt, n_a die Anzahl der Ionisationen je Lage, μ_e die Beweglichkeit der Elektronen, k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet, T steht für Temperatur und t für Zeit. Die Ausbildung einer latenten Spur ist von den elektronischen Eigenschaften des Festkörpermateri- als abhängig. Handelt es sich um einen Isolator, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass stabile und permanente Spuren entstehen können, deutlich höher. Bei Metallen oder Halbleitern hingegen ist die Wahrscheinlichkeit für Bildung von permanent bleibenden Spuren deutlich geringer.

4. Die letzte Voraussetzung bezieht sich auf die Mobilität der Löcher. Da die ionisierten Bereiche entlang der Spuren im Festkörper nichts anderes als eine hohe Ansammlung von beweglichen Löchern sind, könnten sie sich einfach davon bewegen und die Spurbildung unterbinden. Dies würde voraussetzen, dass diese Löcher mindestens um eine Strecke von a_0 (atomarer Abstand) diffundieren müssten. Für die Mobilität μ_p der Löcher würde sich damit folgendes ergeben:

$$\mu_p > \frac{a_0^2 \cdot e}{t k_B T} \quad (\text{II.10})$$

Damit wird vorausgesetzt, dass die Löcher-Beweglichkeit in vielen Metallen und Halbleitern höher liegt als bei Isolatoren.

Fasst man die obigen Voraussetzungen zusammen, folgt für das CE-Modell, dass Ionen in Metallen und vielen Halbleitern, welche z.B. Silizium und Germanium beinhalten, normalerweise nicht in der Lage sind, permanente Spuren zu erzeugen.

II.2.2. Thermal Spike Modell

Ein weiteres Modell zur Beschreibung von Ionenspuren in Festkörpern ist das *Thermal Spike* (TS) Modell. Erstmals wurde dieses Modell von SEITZ und KÖHLER vorgeschlagen [147]. Der Ausgangspunkt ist hierbei, dass sich ein energiereiches Ion durch den Festkörper bewegt und dabei seine kinetische Energie an das Elektronensystem überträgt. Das Elektronensystem wird dabei als ein quasifreies Elektronengas und das Ionensystem als kontinuierlich betrachtet. Die Verbindung der beiden Systeme erfolgt durch eine Kopplungskonstante, die so genannte Elektronen-Phononen-Kopplung (EPC). Dabei wird die im Elektronensystem deponierte Energie in kollektive Gitterschwingungen (Phononen) umgewandelt. Diese Phononen entsprechen einem Temperaturanstieg. Dabei kann die Temperatur um das Spike-Volumen herum lokal die Schmelztemperatur des jeweiligen Materials erreichen, was eine dauerhafte lokale Umordnung der Gitteratome zur Folge haben kann. Basierend auf Studien zu laserinduzierten Anregungen des Elektronenmodells in Metallen, welche erstmals von ANISIMOV et al. [19] durchgeführt wurden, etablierte sich das so genannte Zwei-Temperatur-Modell (engl. Two Temperature Modell (TTM)) zur Behandlung solcher Systeme. Die Anwendung auf ioneninduzierte Anregungsprozesse wurde vor allem von TOULEMONDE et al. [160] intensiv untersucht, um damit die Beschreibung von Ionenspuren zu ermöglichen. Für die mathematische Beschreibung des TS-Modells in zylindrischer Geometrie gilt

$$C_e \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_e \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial r} \right) - g(T_e - T_a) + S(r, t), \quad (\text{II.11})$$

$$C_p \frac{\partial T_p(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_p \frac{\partial T_p(r, t)}{\partial r} \right) + g(T_e - T_p). \quad (\text{II.12})$$

Die Indizes e und p kennzeichnen, ob es sich um Größen bezüglich der Elektronen oder Phononen handelt. Dabei entsprechen C_e und C_p den jeweiligen Wärmekapazitäten. T_e bzw. T_p sind die Temperaturen, K_e und K_p sind die Wärmeleitfähigkeiten. $S(r, t)$ bezeichnet die räumliche und zeitliche Energiedichteverteilung im Elektronensystem. Aufgrund der Energieerhaltung muss die zeitliche und räumliche Integration von $S(r, t)$ der im

Elektronensystem deponierten Energie

$$S_e = \int_{-\infty}^{t=0} dt \int_{-\infty}^{r=0} r dr S(r, t) \quad (\text{II.13})$$

entsprechen. Die Kopplung der beiden Subsysteme erfolgt mittels der Kopplungskonstante g . Energiebeiträge durch elastische Stöße zwischen dem Projektilion und den Atomkernen werden in diesem Modell komplett vernachlässigt. Dies ist zulässig, da dieses Modell ausschließlich für den Fall angewendet wird, in dem der Energieverlust nur durch die Wechselwirkung mit Elektronen erfolgt (siehe Abschnitt II.1.2). Grundsätzlich lässt sich das *Thermal Spike* Modell auf Metalle, Halbleiter und Isolatoren anwenden. Allerdings lassen sich wichtige Parameter nicht für beliebige Materialien beschaffen. Während beispielsweise die Wärmekapazitäten $C_{e,p}$, Wärmeleitfähigkeiten $K_{e,p}$ sowie die Kopplung g für Metalle aus der üblichen Theorie des freien Elektronengases abgeleitet werden können, lassen sich selbige Daten für Isolatoren aufgrund der stark lokalisierten Elektronenverteilung deutlich schwieriger ableiten oder messen. Für Metalle ergibt sich für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante nach WANG [166]:

$$g = \frac{\pi^4 (k_B n_e v)^2}{18 K_p (T_p)}, \quad (\text{II.14})$$

mit der Schallgeschwindigkeit v

$$v = \frac{k_B T_D}{\hbar (6\pi^2 n_p)^{1/3}} \quad (\text{II.15})$$

wobei $n_{e,p}$ die Elektronen- bzw. die Phononendichte bezeichnet. Im Gegensatz zu Metallen müssen in Isolatoren heiße Elektronen erst in das Leitungsband angeregt werden. Daher ist der Wärmetransfer- und Anregungsprozess eng miteinander verknüpft. Basierend auf der Idee, dass sich hoch angeregte Ionen in Isolatoren wie freie Elektronen in Metallen verhalten [24], können die ins Leitungsband beförderten Elektronen mit Hilfe einer pseudo Fermi-Verteilung E_{f*} , sowie mit einer Zustandsdichte (DOS) für das freie Elektronengas beschrieben werden [132]. Ein signifikanter Unterschied zum CE-Modell liegt darin, dass die Prozesse wesentlich länger dauern. Während im CE-Modell der Anregungsprozess nach ungefähr 10^{-13} s beendet ist, startet die Abkühlung der Gittertemperatur im TS-Modell erst nach 10^{-12} bis 10^{-11} s.

II.3. Modell zur Beschreibung von Ionenspuren auf Oberflächen

In dieser Arbeit werden Ionenspuren nur auf Oberflächen von Einkristallen und Schichtsystemen präsentiert und diskutiert. Es gibt bisher kein umfassendes Modell, das ioninduzierte Spuren im Materialvolumen und auf der Oberfläche beschreiben kann. Um die experimentellen Resultate in den folgenden Kapiteln beschreiben zu können, wurde in [7] und [6] ein Modell vorgeschlagen (dargestellt in Abbildung II.5), in dem die beobachteten Ionenspuren mit der räumlichen Elektronendichte direkt verknüpft werden können. Wenn ein SHI-Ion auf eine Oberfläche auftrifft, dringt es durch die Einschlagszone weiter ins Materialinnere. Jedesmal, wenn ein Ion eine Region mit hoher Elektrondich-

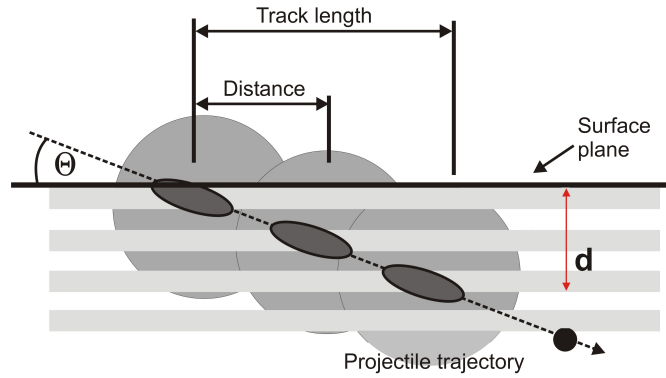


Abbildung II.5.: Ein Szenario zur Beschreibung von Ionenspuren auf Oberflächen: Das Ion regt das elektronische System entlang seiner Flugbahn beim Eintreffen auf die Oberfläche durch Stöße mit den Elektronen an und verliert kontinuierlich Energie. Die Elektronen geben einen Teil ihrer Energie als thermische Anregung an die Phononen ab. Die Energie wird später an das Gitter über Elektron-Phonon-Kopplung übertragen. In der Region, wo die lokale Energiedichte hoch genug ist, werden Defekte erzeugt.

te im Material durchfliegt, ist der Energieverlust des Projektils genügend hoch, um in das Elektronensystem Energie zu deponieren. Die elektronische Anregungsenergie wird anschließend aufgrund der Elektron-Elektron-Streuung aus der Anregungszone heraus bis an die Oberfläche transportiert. Das wesentliche Element dieses Modells ist, dass letztendlich die Energie aus dem Elektronensystem in das Phononensystem über eine Elektron-Phonon-Kopplung gelangt. Dadurch kommt es lokal zu einer starken Aufheizung, welche die Schmelztemperatur des Materials erreichen kann. Wenn diese Prozesse nahe an der Oberfläche stattfinden, können auf der Oberfläche Strukturen in Form von kleinen individuellen Hügeln, so genannten, *nanodots* mit einigen 10 nm Durchmesser

und wenigen nm Höhe, stochastisch verteilt erscheinen. Jedes auf die Oberfläche auftreffende Ion produziert genau einen *nanodot*, wenn das Ion senkrecht auf die Oberfläche einschlägt. Trifft das Ion in einem flachen Winkel bezüglich der Oberfläche auf, können lange Ketten von *nanodots* auf der Oberfläche erscheinen. CHADDERTON und MORGEN machten bei ihren Bestrahlungsexperimenten mit Halbleitermaterialien eine interessante Entdeckung [124]. Mithilfe eines Transmissionselektron-Mikroskops (TEM) beobachteten sie im Materialvolumen diskontinuierliche Spuren, die nachweislich von Kernfragmenten stammten. CHADDERTON schlug zur Beschreibung der latenten Ionenspuren ein einfaches Atomlagenmodell vor, in dem abwechselnd die Elektronendichte mal sehr hoch und in der nächsten weniger dicht war [124]. In Abb. II.5 wurde genau dieser Gedanke aufgegriffen mit dem Unterschied, dass die Elektronendichte nicht homogen, sondern für das jeweilige Material berechnet und in das Brechnungsmodel implementiert wurde. Die Elektronendichte eines Isolators reflektiert gleichzeitig die Periodizität des Festkörpermaterials. Wie bereits erwähnt, haben Ionen mit mehreren zehn MeV Energie nahezu eine gerade Flugbahn durch das Materialvolumen. Die Trajektorie ist dabei durch die modifizierte Region mit einem Radius d umgeben. Die entsprechende geometrische Relation beschreibt, wie die Länge der Ionenspuren auf der Oberfläche vom Winkel abhängt:

$$L = \frac{d}{\tan(\Theta)} \quad (\text{II.16})$$

wobei L der Spurlänge auf der Oberfläche entspricht und d die maximale Tiefe (einige nm) angibt, von der aus noch die Anregung bis an die Oberfläche gelangt.

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Strukturierung von Volumenmaterialien präsentiert. Um die umfangreichen experimentellen Daten besser zu überschauen, werden sie im Folgenden in drei Abschnitte geteilt:

1. Elektronischer Energieverlust und hier im Speziellen die Bestimmung der Schwellenenergie zur Produktion von Ionenspuren in Form von Hügeln (so genannte Nanodots) bzw. Hügelketten auf einkristallinen Oberflächen. Die Schlüsselergebnisse aus dieser Untersuchung sind auch in [86] zu finden.
2. Ioneninduzierte Nanostrukturen auf kristallinen Oberflächen. Je nach Ion-Target-Kombination können unterschiedliche Ionenspuren mit unterschiedlichen Eigenschaften beobachtet werden. Einzelheiten aus diesem Abschnitt können auch in den eigenen Publikationen [6, 9, 10, 139] nachgelesen werden.
3. Reorganisation von Adsorbaten vor und nach Beschuss mit schnellen und schweren Ionen. Die Ergebnisse aus diesem Abschnitt finden sich in der eigenen Publikation [14].

Bei allen AFM-Messungen werden die Messparameter angegeben. Dazu gehören: *drive frequency* f_d (Resonanzfrequenz), *amplitude setpoint* V_{AS} (Spannung für die Modulation der Schwingung während der Messung), *scan rate* R (Scangeschwindigkeit: Anzahl der aufgenommenen Linien pro Sekunde) und *drive amplitude* V_d (die schwingungsanregende Spannung vor der Annäherung der Spitze an die Probe). Die meisten Messungen für diese Arbeit wurden mit den Nanosensor-Spitzen des Typs Point Probe Plus (PPP-NCHR) durchgeführt. Die Resonanzfrequenz bei diesen Spitzen liegt üblicherweise bei 250 kHz, Amplitudensetpoint bei 1 Volt und drive amplitude bei (80-500) mV.

Für die Auswertung der Messergebnisse werden einfache Größen wie Durchmesser (FWHM), Länge (der Abstand zwischen der ersten und der letzten Hügelspitze), Höhe (FWHM) und falls möglich auch die Abstände innerhalb der kettenartigen Strukturen ausgewertet.

Dazu wurden die Programme OriginPro 8G und WSxM 5.0 [77] benutzt. Um eine bessere Darstellung einiger Messungen zu erzielen, wurden Ebenenabzug und Falschfarbendarstellung vorgenommen.

III.1. Bestimmung der Energieschwelle für Ionenspuren auf Oberflächen

Wie im ersten Kapitel bereits vorgestellt, führt die Bestrahlung von Festkörpertargets mit schnellen schweren Ionen (SHI) in der Größenordnung von einigen 10 MeV zu strukturellen Modifikationen im Targetmaterial, wie z.B. Änderungen der Stöchiometrie, morphologische Änderungen, Amorphisierung im Targetvolumen sowie Erzeugung von Hügeln oder Hügelketten auf der Oberfläche des Targets [66, 7, 88]. Wie in Abschnitt II.1.2 besprochen, werden in diesem Energiebereich die aufgezählten Modifikationen nicht durch direkte elastische Stöße mit den Kernen (*Nuclear Stopping*, siehe II.1.1) verursacht, sondern durch die Wechselwirkung mit dem elektronischen System des Targets. Wie stark sich die elektronische Anregung auf das Material und die damit verbundene Modifikation auswirkt, hängt in erster Linie von den Eigenschaften des Targets selbst ab. Bei den in diesem Abschnitt untersuchten Ionenspuren handelt es sich zum einen um Hügel bzw. *Nanodots*, die an der Oberfläche entstehen (bei senkrechtem Einfallswinkel) und eine Höhe von (8-10) nm mit einer rundlichen Grundfläche bis zu 20 nm Durchmesser aufweisen, und zum anderen um Hügelketten (bei streifendem Einfallswinkel). Experimentelle Untersuchungen zeigen insbesondere, dass einzelne oder in Ketten auftretende Nanodots häufig in Isolatoren beobachtet werden [146]. Der erfolgreichste Erklärungsansatz für die Energiedissipation zwischen Elektronenanregung und Gitteraufheizung basiert auf dem *Two-Temperature* Modell (siehe II.2.2).

Ziel der Untersuchung in diesem Abschnitt ist es, experimentell die minimal nötige Energieschwelle zu finden, bei der eine Nanodot-Produktion stattfinden kann.

III.1.1. Experimentelle Bestimmung der Energieschwelle

III.1.1.1. Bestrahlung unter streifendem Einfallswinkel

Um die Energieschwelle bei streifenden Winkeln zu bestimmen, wurden mehrere SrTiO₃(100) (Crystec (Berlin) und Kelpin (Neuhausen)) Proben an dem 6,0 MV Tandem Van de Graaff-Beschleuniger des Institut Ruder Bošković (IRB) [82] unter einem Einfallswinkel von $\Theta=1,3^\circ$ bezüglich der Oberfläche bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgte mit Iod-Ionen bei unterschiedlichen kinetischen Energien von 6,5 bis 28 MeV (siehe Tabelle

III.1. Bestimmung der Energieschwelle für Ionenspuren auf Oberflächen

III.1). Die Anzahl der Ionen wurde gerade so gewählt, dass ungefähr 10 Ioneneinschläge

Beamline	E_{kin} [MeV]	Ionensorte	S_e [keV/nm]	Θ [°]
IRB	6,5	I^{6+}	2,94	1,3
IRB	13,0	I^{6+}	5,32	1,3
IRB	18,0	I^{6+}	7,24	1,3
IRB	23,0	I^{6+}	8,96	1,3
IRB	28,0	I^{6+}	10,46	1,3
IRRSUD	92,0	Xe^{23+}	21,0	1,0
SME	700,0	Xe^{23+}	29,0	1,0

Tabelle III.1.: Zusammenfassung der Bestrahlungsparameter für die experimentelle Bestimmung der Schwellenenergie. Die Schwellenenergie ist die minimal nötige Energie, bei der noch Nanodots an der Oberfläche erzeugt werden. Aufgelistet sind die verwendeten Beamlines: Institut Ruder Bošković, Kroatien (IRB), IRRSUD und SME Ganil, Frankreich. Außerdem die kinetische Energie E_{kin} und die jeweils entsprechende Stopping Power S_e sowie der Bestrahlungswinkel Θ .

auf einer Fläche von einem μm^2 beobachtet werden konnten. Nur bei den niedrigeren kinetischen Energien musste die Fluenz (also die Anzahl der Ionen pro Flächeneinheit) höher gewählt werden, um mögliche Verluste zu kompensieren. Zusätzlich zu den Daten aus dem IRB wurden auch Ergebnisse aus anderen Bestrahlungsserien herangezogen und zwar von $SrTiO_3(100)$, an der Strahllinie IRRSUD mit Xenon-Ionen bei einer kinetischen Energie von 92 MeV bestrahlt, welche einem Energieverlust von 21 keV/nm entspricht, sowie an der Strahllinie SME (700 MeV Xe^{23+} , 29 keV/nm) am Ganil in Frankreich (siehe Tabelle III.1). Nach der Bestrahlung wurden alle Proben an Luft mit AFM im Tapping-Modus analysiert.

Einige dieser Proben mussten vor der AFM Messung mit dem so genannten *Snow Cleaning*-Verfahren gereinigt werden, da die Probenoberflächen nicht sauber genug waren, um die ioneninduzierten Spuren analysieren zu können. Dieses Verfahren nutzt Kohlendioxid zur Reinigung von Oberflächen und findet Anwendung in den Bereichen der UHV-Technik, in der Medizin und in der Halbleiterindustrie. Das Prinzip dieses Verfahrens basiert auf der Expansion von flüssigem bzw. gasförmigem CO_2 durch eine kleine Düse. Die Expansion wiederum führt zur Bildung von kleinen Trockeneispartikeln. Diese Partikel werden dann mit Hilfe eines mit Ethanol getränktem fusselfreien Reinigungstuches in eine Richtung abgerieben.

Die Abbildung III.1 zeigt eine $SrTiO_3$ -Oberfläche nach der Bestrahlung mit I^{6+} -Ionen unter $\Theta=1,3^\circ$ mit einer kinetischen Energie von 18 MeV. Die AFM-Messungen konnten nicht sofort nach der Bestrahlung durchgeführt werden, da das IRB dazu keine Möglich-

keiten hatte. Erst ca. zwei Wochen nach der Bestrahlung wurden die ersten AFM-Bilder von den bestrahlten Oberflächen aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass nahezu alle SrTiO_3 -Proben verunreinigt waren. Wie in Abbildung III.1(a) exemplarisch gezeigt, waren die Oberflächen teilweise stark mit Adsorbaten bedeckt. Für eine aussagekräftige Oberfläche mit eindeutig erkennbaren Ionenspuren mussten alle Probenoberflächen mittels *Snow Cleaning* gereinigt werden. Erst nach der Reinigung konnten sowohl die typisch

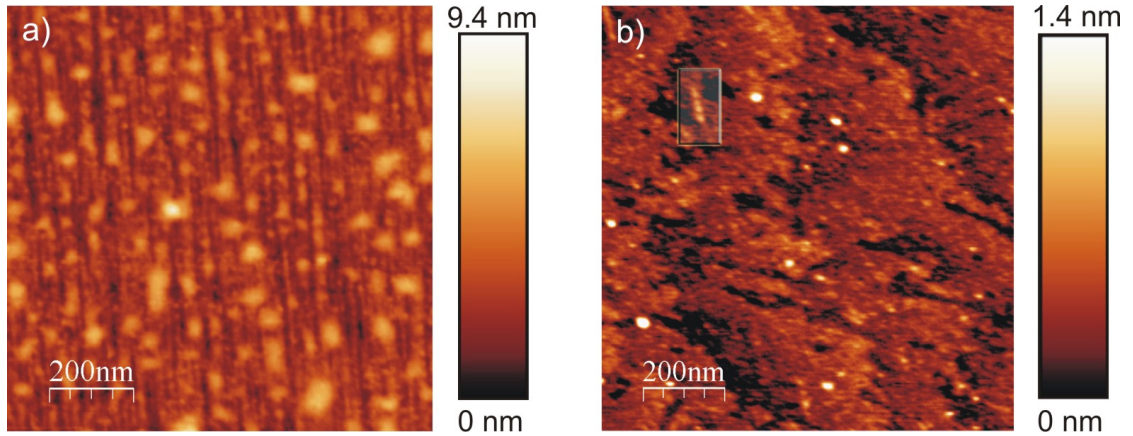


Abbildung III.1.: Vergleich der $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen. (a) Ungefähr zwei Wochen nach der Bestrahlung, (b) nach der Reinigung mit *Snow Cleaning* sind die typischen Stufenkanten und ioneninduzierten Defekte gut sichtbar. Einzelne Erhebungen sind Verschmutzungen und wären bei senkrechtem Einfall nicht von den ioneninduzierten Defekten zu unterscheiden. Aufgenommen wurden beide Bilder im Tapping ModusTM. Messparameter: $f_d=255$ kHz, $V_{AS}=1$ V, $V_d=78$ mV und $R=1$ Hz.

ausgefranzten Terrassenstufen als auch ioneninduzierte Defekte beobachtet werden (siehe Abbildung III.1(b)). Links oben im Bild wurde eine kurze Kette hervorgehoben, die vor der Reinigung unentdeckt blieb. Um sicher zu gehen, dass diese Behandlung keinen Einfluss auf die Form und Höhe der Hügel hat, wurden einige Messungen sowohl vor als auch nach der Reinigung aufgenommen und analysiert. Das Ergebnis zeigte keine verfälschenden Einflüsse aus dem *Snow Cleaning*-Verfahren.

Für die experimentelle Bestimmung der Energieschwelle wurde als Bestrahlungswinkel ca. $\Theta=1,3^\circ$ gewählt. Dieser Winkel erwies sich in früheren Untersuchungen als besonders geeignet, um lange Hügelketten (bis zu 600 nm) mit einer gewissen Periodizität zu erzeugen [7, 6].

In III.2(a) ist eine SrTiO_3 -Oberfläche nach der Bestrahlung mit Iod-Ionen, die bei Auftreffen auf die Oberfläche ein S_e von 5,3 keV/nm haben, dargestellt. Das AFM-Resultat zeigt außer einigen Verunreinigungen und den typischen Stufenkanten keine ioneninduzierten Schädigungen. Erst bei $S_e=7,2$ keV/nm werden die ersten Hügelketten sichtbar (siehe Abbildung III.2(b)). Nach einer statistischen Auswertung von 60 Ketten wurde eine

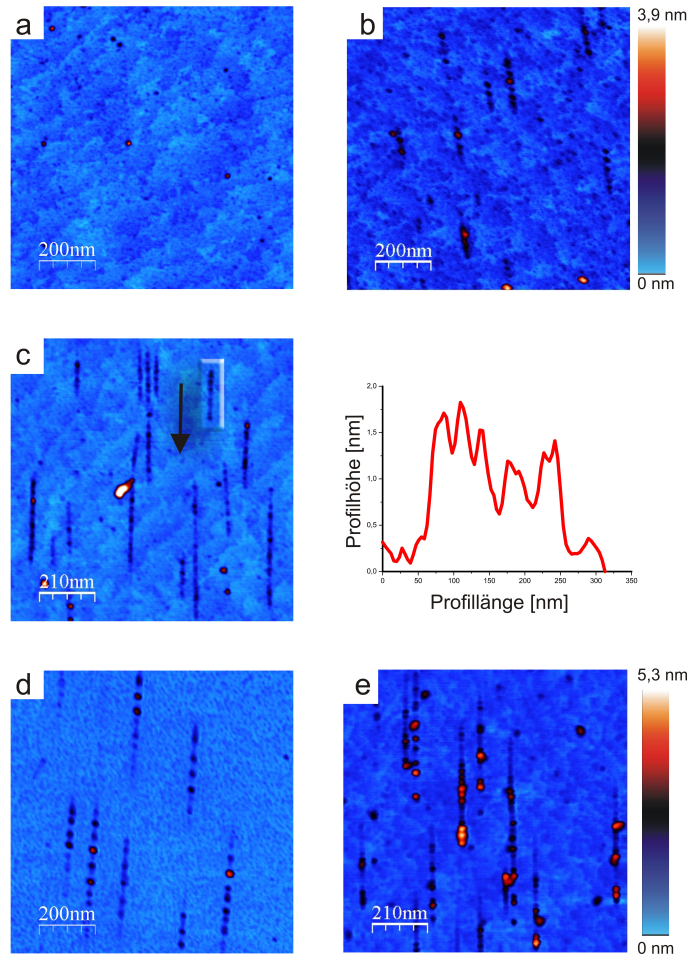


Abbildung III.2.: Topographien verschiedener SrTiO₃-Oberflächen nach der Bestrahlung mit unterschiedlichen kinetischen Energien unter streifenden Einfallswinkel. a) 5,3 keV/nm (I-Ionen), b) 7,2 keV/nm (I-Ionen), c) 10,5 keV/nm (I-Ionen) und ein Linienprofil über der markierten Kette, d) 21 keV/nm (Xe-Ionen) und e) 29 keV/nm (Xe-Ionen) (siehe Tabelle III.2). Messparameter: $f_d = 255$ kHz, $V_{AS} = 1$ V, $V_d = 240$ mV und $R = 1$ H. Aus [86].

mittlere Kettenlänge von (149 ± 46) nm mit einer mittleren Kettenhöhe von $(0,6 \pm 0,1)$ nm bestimmt. In Abbildung III.2 (c) erreichen die Ketten schon Längen über (230 ± 129) nm und auch die Höhe nimmt zu auf $(1,4 \pm 0,1)$ nm. Dabei fällt auf, dass mit dem weiteren Anstieg der Stopping Power auch die Dimensionen der Hügelketten auf den Oberflächen deutlicher und größer werden, bis eine konstante Kettenlänge zwischen $S_e = 21$ keV/nm und $S_e = 29$ keV/nm erreicht ist (siehe Abbildung III.2(d) und (e)). Es ist offensichtlich, dass die mittlere Kettenhöhe mit dem ansteigenden Energieverlust zunimmt, siehe Abb. III.3. Die Kurve kann in vier Bereiche aufgeteilt werden. Im ersten Bereich gibt es keine sichtbaren Spuren für $S_e \leq 5,3$ keV/nm. Im zweiten Bereich befindet sich die Schwelle

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

für die Spurbildung und zwar bei $5,3 \text{ keV/nm} < S_e \leq 7,2 \text{ keV/nm}$. Die Zunahme der Kettenlänge wird im dritten Bereich $7,2 \text{ keV/nm} < S_e \leq 12,7 \text{ keV/nm}$ ersichtlich. Der letzte Bereich zeigt eine konstante Kettenlänge bei $12,7 \text{ keV/nm} < S_e \leq 29 \text{ keV/nm}$.

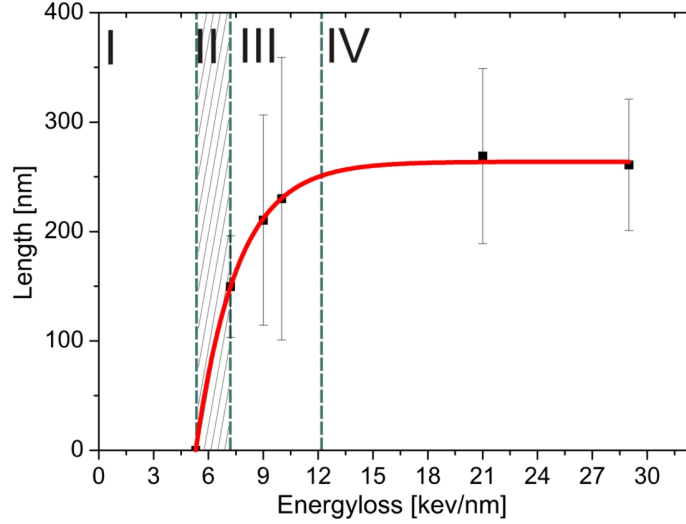


Abbildung III.3.: Die Kettenlänge als Funktion von S_e auf SrTiO_3 -Oberflächen nach der Bestrahlung lässt sich in vier Bereiche aufteilen (siehe Tabelle III.2). I: Keine sichtbare Spuren für $S_e \leq 5,3 \text{ keV/nm}$. II: Die Schwelle für die Spurbildung ist bei $5,3 \text{ keV/nm} < S_e \leq 7,2 \text{ keV/nm}$. III: Zunehmende Kettenlänge bei $7,2 \text{ keV/nm} < S_e \leq 12,7 \text{ keV/nm}$. IV: Konstante Kettenlänge bei $12,7 \text{ keV/nm} < S_e \leq 29 \text{ keV/nm}$. Da die Bestrahlungen bei $S_e=21 \text{ keV/nm}$ und $S_e=29 \text{ keV/nm}$ unter $\Theta=1^\circ$ erfolgten, musste eine Winkelkorrektur durchgeführt werden mit der Kettenlänge $\times 1,3$. Modifiziert aus [86].

Experimentell haben wir keinen Unterschied zwischen Hügelketten gesehen, die mit Jod-Ionen oder Xenon-Ionen erzeugt wurden. Da diese direkt nebeneinander im Periodensystem liegen, war dies zu erwarten. Die Hügel innerhalb einer Kette weisen annähernd die gleichen Abstände (Maxima bis Maxima) zu benachbarten Hügeln auf. Die Analyse der mittleren Abstände zwischen zwei aufeinander folgenden Hügeln wird in den beiden Histogrammen III.4 dargestellt. Unabhängig davon, mit welcher kinetischen Energie die SrTiO_3 -Oberflächen bestrahlt wurden, sind die mittleren Abstände ähnlich. Für Bestrahlungen mit einer kinetischen Energie $E_{kin}=18 \text{ MeV}$ beträgt der mittlere Abstand $(29,4 \pm 9,1) \text{ nm}$ und für 700 MeV ist der Abstand $(30,7 \pm 12,5) \text{ nm}$. Das im Abschnitt II.3 besprochene geometrische Modell geht davon aus, dass in jeder Lage, die das Ion durchfliegt, durch die Wechselwirkungsprozesse ein Hügel auf der Oberfläche erzeugt wird.

III.1.1.2. Bestrahlung unter senkrechtem Einfallswinkel

Was passiert aber nun im Volumen des Targets? Um dieser Frage nach zu gehen, wurde am Ganil ein weiteres Experiment durchgeführt. Eine SrTiO_3 -Probe wurde an der Be-

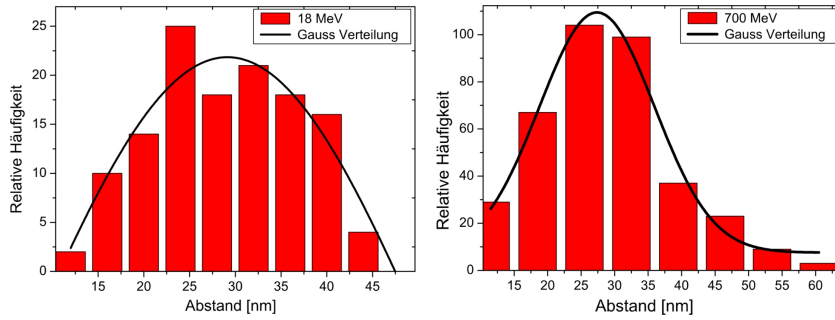


Abbildung III.4.: Histogramme der mittleren Abstände der Hügel innerhalb einer Kette in Abhängigkeit von der Stopping Power. Unabhängig davon mit welcher kinetischen Energie die SrTiO_3 -Oberflächen bestrahlt wurden, sind die mittleren Abstände ähnlich.

amline IRRSUD senkrecht zur Oberfläche mit Xenon-Ionen bei einer kinetischen Energie von 92 MeV und mit einer Fluenz von 2×10^{13} Ionen/ cm^2 bestrahlt. Im Gegensatz zu der Untersuchung in Abbildung III.2 wurden die Proben aus der Senkrechtbestrahlung mittels TEM am Ganil von I. Monnet analysiert. Proben, die mittels TEM durchstrahlt werden, müssen aufwendig präpariert werden. Dazu wurden sie zunächst so zurechtgeschnitten und mit Epoxid zusammengeklebt, dass sich zwei bestrahlte Schichten wie in einem Sandwich gegenüber lagen. Anschließend wurden die festklebenden Scheibchen durch ein 3 mm dünnwandiges Röhrchen ummantelt. Das Röhrchen wurde dann in weitere 1 mm dünne Scheiben zersägt. Diese Scheiben wurden danach noch weiter mechanisch verdünnt bis im Zentrum die Schichtstärke nur noch $5 \mu\text{m}$ betrug. Im letzten Präparationsschritt wurde mittels eines Ionenstrahldünnungs-Systems mit 3,5 keV Ar^+ -Ionen unter einem Einfallswinkel von 5° bezüglich der Schichtnormalen weiter bis zur Perforation durch Bestrahlung verdünnt. Die fertig präparierten Targets wurden dann in einem 2010F Jeol TEM mit einer 200 keV Elektronenkanone analysiert.

Eine TEM-Aufnahme von dem Proben-Querschnitt, welcher durch das oben beschriebene Verfahren erhalten wurde, ist in der Abbildung III.5 dargestellt.

Die Richtung der Ionen wird durch den Pfeil angedeutet. In der ersten Region bis ungefähr $3,6 \mu\text{m}$ Eindringtiefe und entlang der Flugbahn wurde der Kristall durch das Projektil amorphisiert, was aus dem Beugungsbild sichtbar wird (rechts unten). Abbildung III.6 zeigt die mit SRIM [177] gerechnete Stopping Power in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Ionen. Hier wird klar, dass die Stopping Power in der ersten Region, wo der Kristall amorphisiert wird, von 21 keV/nm bis $11,7 \text{ keV/nm}$ abnimmt. Daraus wird nun die Energieschwelle bei einer Eindringtiefe von $3,6 \mu\text{m}$ abgelesen. Bei größeren Eindringtiefen, wie z.B. $5,1 \mu\text{m}$, ist im TEM-Bild auch teilweise eine Amorphisierung zu beobachten. Bei dieser Eindringtiefe beträgt der Energieverlust $7,3 \text{ keV/nm}$ (siehe Ab-

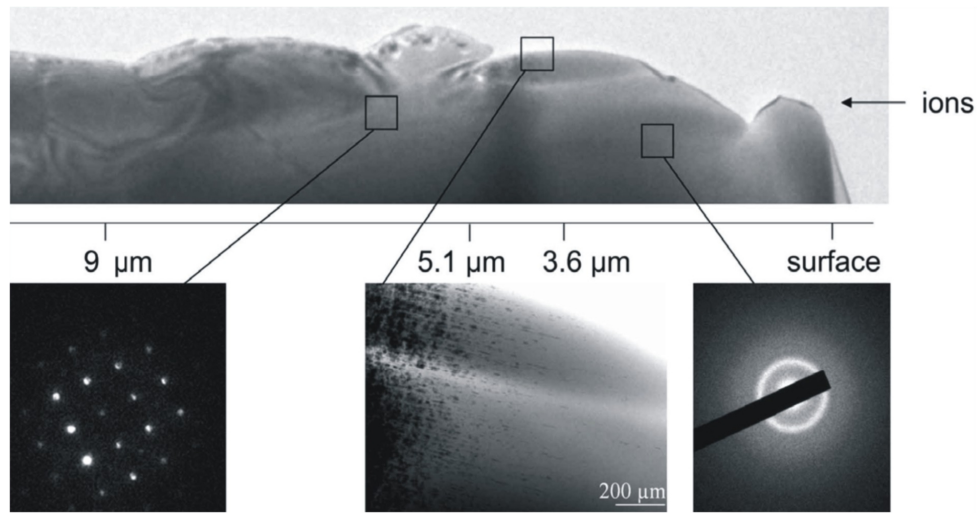


Abbildung III.5.: Oben: TEM-Aufnahme unter senkrechtem Beschuss. Die Ionenrichtung ist durch den Pfeil (von rechts) markiert. Die Achse unterhalb des Bildes zeigt die Eindringtiefe. Unten: Links ist das Beugungsbild bei einer Eindringtiefe von $6\text{ }\mu\text{m}$, das zentrale Bild ist eine Vergrößerung des markierten Bereichs, das rechte Bild ist ebenfalls ein Beugungsbild bei einer Eindringtiefe von $3\text{ }\mu\text{m}$ [86].

bildung III.6). Bei noch tieferen Gebieten bleibt das Material einkristallin, wie man aus dem Beugungsbild erkennen kann. Basierend auf den experimentell ermittelten Daten, gibt es hier also zwei verschiedene Werte für die Energieschwelle, die man unterscheiden muss. Der erste Schwellenwert liegt bei $S_e=7,3\text{ keV/nm}$ für teilweise Amorphisierung und der zweite bei $S_e=11,7\text{ keV/nm}$ für komplette Amorphisierung des Targets.

III.1.2. Theoretische Bestimmung der Energieschwelle

Nachdem die minimal nötige S_e für die Erzeugung von Nanodots experimentell bestimmt wurde, haben wir uns auf die theoretische Modellierung konzentriert. Dazu wurde das Standard-TTM herangezogen, das jedoch modifiziert werden musste, da weder die Schwankungen im Energieverlust des Projektilions noch die nähere Umgebung auf der Oberfläche aufgrund der Anisotropie in der Elektronendichte richtig beschrieben werden konnten. Um Letzteres deutlich zu verbessern, wurde das im ersten Kapitel eingeführte theoretische Modell mit der vollen 3d-Elektronendichte erweitert, inklusive der räumlich aufgelösten Integration der Elektronendichte [7, 6]. Allerdings konnten durch diese Änderung die allgemein bekannten Kritikpunkte an der Verwendung des TTM für ähnliche Problemstellungen, wie von Klaumünzer in [94] ausführlich beschrieben, nicht beseitigt werden. Andererseits muss bemerkt werden, dass es in dieser Untersuchungsreihe primär darum geht, die Energieschwelle für die Produktion von Nanodots experimentell zu be-

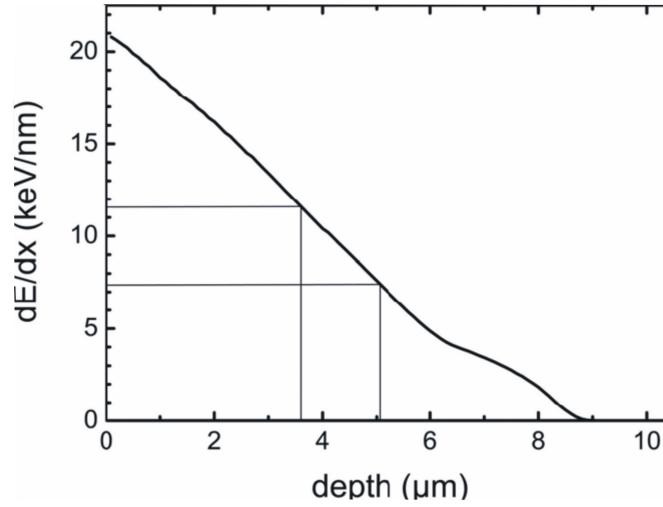


Abbildung III.6.: Simulationsergebnis von Xenon-Ionen mit $E_{kin}=92$ MeV in einem SrTiO_3 -Kristall. Der elektronische Energieverlust wird als Funktion der Eindringtiefe des einfallenden Ions dargestellt. Die Unterteilung zwischen den markierten Bereichen bedeutet: teilweise Amorphisierung bis zu einer Tiefe von $3,6 \mu\text{m}$ und im zweiten Bereich: komplette Amorphisierung (ermittelt aus den TEM-Daten) [86].

stimmen. Das grundsätzliche Verfahren zur Bestimmung der Energieschwellen mit der erweiterten Version des Standard-TTM wurde bereits detailliert in [133, 6] beschrieben, so dass hier nur insofern noch darauf eingegangen wird, wenn es zum Verständnis beiträgt.

Für die Berechnung einer voll ausgebildeten Hügelkette wurde also die räumlich und zeitlich aufgelöste Elektronendichte verwendet. In früheren Untersuchungen [7, 6] wurde bereits gezeigt, dass es eine materialabhängige maximale Tiefe unterhalb der Oberfläche gibt, bei der das einfallende Ion aufgrund des elektronischen Energieverlustes gerade noch einen Hügel an der Oberfläche produzieren kann. Den Abstand zwischen der Position des letzten Hügels einer Kette und der Position unterhalb der Oberfläche, an der gerade das einfallende Ion vorbeifliegt, kann man aus einer einfachen geometrischen Beziehung ableiten. Dieser Abstand beträgt für SrTiO_3 $d=8,5$ nm. Die Kettenlänge l kann dann durch $l(\Theta) = d / \tan(\Theta)$ berechnet werden. Im nächsten Schritt wurde dann der Energieverlust des Ions an genau diesem Punkt für verschiedene kinetische Energien berechnet, um sie als Quellterm für die 3d-TTM bereitzustellen. Auf diese Weise war es möglich, Oberflächentemperaturen am Ende einer Hügelkette als Funktion der kinetischen Energie des einfallenden Ions zu erhalten (siehe dazu Abb. III.7). Geht man nun davon aus, dass das Erreichen der Schmelztemperatur erforderlich ist, um permanente Oberflächenmodifikationen zu induzieren, dann muss ein einfallendes Projektilion eine kinetische Energie von

mindestens 31 MeV haben. Dies entspricht einem Energieverlust von $S_e=12,7$ keV/nm.

Die Berechnung der Schwelle für das "Erscheinen" einer Hügelkette auf diese Weise ist sehr viel schwieriger, da die Spurlänge bei Energieverlusten um die Energieschwelle herum nicht mehr konstant ist, sondern abhängig von lokalen Schwankungen, die durch Verunreinigungen, Defekte etc. verursacht werden. Dies macht es notwendig, die TTM-Gleichungen an jedem Punkt entlang der gesamten Spur durchzuführen. Das würde allerdings zu einem gewaltigen Anstieg der erforderlichen Rechenleistung führen. Stattdessen wurde das TTM dazu verwendet, die Temperatur an der Materialoberfläche zu berechnen und zwar verursacht durch ein senkrecht zur Oberfläche einfallendes Ion mit $S_e=6, 7, 8$ und 9 keV/nm. Die daraus resultierenden Temperaturen entsprechen: 1830, 2100, 2350 und 2580 K. Hieraus folgt, dass die untere Schwelle bei ungefähr 8 keV/nm liegen sollte, was auch mit den experimentellen Daten in guter Übereinstimmung wäre. Allerdings muss hierbei erwähnt werden, dass in den durchgeführten Berechnungen die notwendige Schmelzwärme (unbekannt) ignoriert wurde, so dass die Werte für die resultierenden Energieverluste eine niedrigere Grenze zeigen.

III.1.3. Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Untersuchung wurde das Modell dahin gehend modifiziert, dass statt einer freien homogenen Elektronendichte eine orts aufgelöste Elektronendichte verwendet wurde. Auf diese Weise ist es möglich, dass ein einzelnes Projektilion eine Hügelkette mit mehreren Hügeln hintereinander erzeugen kann. Konkret heißt das, wenn das Ion im Target einen Bereich mit hoher Elektronendichte durchquert, ist die in das Elektronensystem übertragene Energie deutlich höher als in Regionen mit niedriger Elektronendichte. Welche Regionen davon betroffen sind, hängt im Wesentlichen vom Einfallswinkel des Projektils ab. Die Anisotropie der Elektronendichte ersetzt praktisch die Periodizität der Kristallstruktur und damit gleichzeitig die Periodizität in den besagten Hügelketten. Aus der Modellrechnung würde eine Energieschwelle von ungefähr 12 keV/nm folgen. Unterhalb dieser Schwelle wäre demnach die Energiedichte nicht hoch genug, um das Material zu schmelzen. In bisherigen Arbeiten wurden Nanodots auf Isolator-Oberflächen meistens mit ca. 20 keV/nm produziert. Es war jedoch nicht bekannt, wie sich die Morphologie auf der Oberfläche bei niedrigen Stopping Powers verändern würde.

III.1. Bestimmung der Energieschwelle für Ionenspuren auf Oberflächen

Winkel	Methode	Modifikation	Beobachtung
Streifend	AFM	Hügelketten bei 5,3-7,2	Konst. Kettenlänge bei 10,5-21
Senkrecht	TEM	Ionenspuren bei 7,3	Amorphisierung bei 11,7
Streifend	TTM	Kettenlänge konstant bei 12,7	Hügelkette konstant
Senkrecht	TTM	$T \geq T_{melt}$ bei 8	–

Tabelle III.2.: Schwellenwerte in keV/nm, erhalten aus Experimenten (AFM, TEM) bzw. der Modellierung mittels TTM.

In III.2 sind alle Schwellenwerte dargestellt, die aus den erwähnten Bestrahlungsserien bestimmt wurden. Dazu gehören die unter streifendem und senkrechtem Einfall sowie die theoretischen Vorhersagen. Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Werte weisen zwei Schwellenwerte auf. Ist der Energieverlust niedriger als ≈ 7 keV/nm, so ist die im Elektronensystem gespeicherte ioneninduzierte Energie nicht ausreichend um das Material zu schmelzen und daher konnten auch keine Modifikationen beobachtet werden. Der erste Schwellenwert ist demnach vergleichbar mit der minimal nötigen Stopping Power, die notwendig ist um einen Nanodot an der Oberfläche nach einer Bestrahlung mit senkrechtem Einfall zu erzeugen. Unter streifenden Winkeln erscheinen bei AFM-Untersuchungen die Ionenspuren bei kinetischen Energien größer als 5,3 bis 7,2 keV/nm. Diese Spuren sind jedoch kürzer, weil der Energieverlust bereits sehr dicht an der Schwelle zum Schmelzen ist. Dies kann dazu führen, dass der Energieverlust infolge von Schwankungen leicht unter den Schwellenwert fällt und somit eine unvollständige Hügelkette produziert. Das stimmt gut mit den TEM-Messungen überein, bei welchen die ersten ioneninduzierten Spuren für Energieverluste von 7,3 keV/nm beobachtet wurden. Die TEM-Messungen zeigen diskontinuierliche Spuren bei diesen niedrigen Energieverlusten. Damit sind die aufgenommen Daten in Übereinstimmung mit den AFM-Daten.

Amorphisierung im Targetvolumen (TEM) sowie voll entwickelte Spuren (AFM) können nur oberhalb der Grenzwerte von 11.7 keV/nm bzw. (10,5-21)keV/nm beobachtet werden. Auch dieser zweite Schwellenwert passt zu dem theoretischen Grenzwert von 12,7 keV/nm. Wenn der Energieverlust sich dem Grenzwert nähert, so wird der Rest-Energieverlust an der Stelle d nicht ausreichend sein, so dass sich in eine Modifikation auf der Oberfläche ausbildet. Für genügend hohe Energieverluste ist die Größe d konstant, sogar wenn sich die anfängliche Energie von dem einschlagenden Ion um über 70% ändert [59]. Dies könnte auch erklären, warum die Kettenlänge mit ansteigendem Energieverlust, wie in Abbildung III.3 gezeigt, nicht mehr zunimmt.

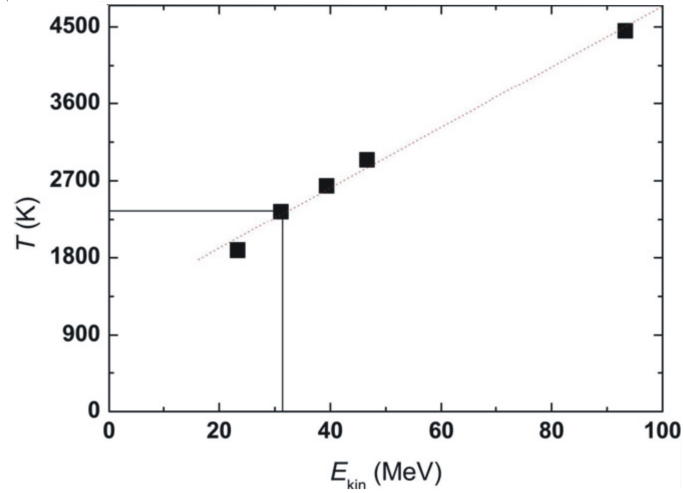


Abbildung III.7.: Oberflächentemperatur von SrTiO_3 bei der Bestrahlung mit Xe-Ionen in Abhängigkeit von verschiedenen kinetischen Energien. Um die Schmelztemperatur zu erreichen, müssen die Ionen eine Energie von ungefähr 31 MeV haben [86].

Die Entdeckung von zwei verschiedenen Werten für die Hügelherzeugung ist kein Widerspruch. Sie zeigt lediglich, dass die Hügelherzeugung bei $S_e \geq 12,7 \text{ keV/nm}$ unabhängig von statistischen Fluktuationen ist. Ist dagegen $S_e < 12,7 \text{ keV/nm}$, so bedeutet das für die Hügelproduktion, dass sie mehr statistischer Natur ist und daher in einer unvollständigen Ionenspür endet.

III.2. Strukturierung von Oberflächen

In diesem Abschnitt werden experimentelle Resultate zur Strukturierung von Isolatoroberflächen präsentiert. Damit soll nachgewiesen werden, dass die bereits im ersten Abschnitt III.1 vorgestellten Nanodots nicht nur auf die SrTiO₃-Oberflächen beschränkt sind, sondern auf einigen weiteren oxidischen und ionischen Kristallen erzeugt werden können. Schwerpunkt dieser Untersuchungsreihe ist die Charakterisierung dieser Hügelstrukturen an Luft mittels AFM, da innerhalb der untersuchten Isolatoren deutliche Unterschiede bei den erzeugten Oberflächenstrukturen gemessen wurden. Ein anderer Aspekt ist, dass einige der hier untersuchten Materialien teilweise auch im nächsten Kapitel als Substrat bei der Präparation von atomaren Kohlenstoffschichten (Graphen) dienen. Daher können aus den folgenden Untersuchungen wichtige Erkenntnisse für die Interpretation der Ergebnisse im letzten Kapitel gewonnen werden.

III.2.1. Methodik

Für die Strukturierung der Oberflächen wurden verschiedene oxidische Einkristalle, wie SrTiO₃, Al₂O₃, TiO₂ von CrysTec, Berlin und Halogenide wie CaF₂, SrF₂, BaF₂, LiF und HOPG von Korth Kristalle in Altenholz bezogen, wobei alle Kristalle die gleiche Fläche (10 × 10) mm² hatten. Eine Bestrahlungsliste mit den entsprechenden Bestrahlungsparametern ist in Tabelle III.3 aufgeführt.

Probe	Ionen	E_{Kin} [MeV]	S_{Elec} [keV/nm]	Θ [°]
TiO ₂	Xe ²³⁺	92	21	0,3; 1; 1,4; 2; 3 und 90
Al ₂ O ₃	Xe ²³⁺	92	19	0,2; 1; 2; 5 und 90
	Xe ⁴²⁺	996	25	0,5; 2; 5 und 90
CaF ₂	Pb ²⁸⁺	103	16	0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 7 und 90
SrF ₂	Xe ²³⁺	92	16	0,5 und 90
BaF ₂	Xe ²³⁺	92	15	0,5 und 90
LiF ₂	Xe ²³⁺	92	15	0,5 und 90
SrTiO ₃	Xe ²³⁺	92	20	1
SiO ₂	Pb ²⁸⁺	103	14	1

Tabelle III.3.: Bestrahlungsliste für die in diesem Abschnitt verwendeten Untersuchungsreihen. Aufgelistet werden: Ionensorte, kinetische Energie der Ionen, Energieverlust und Bestrahlungswinkel.

Die Fluoride und HOPG-Proben wurden unter *ex-situ* Bedingungen gespalten. Die übrigen Einkristalle waren von Haus aus oberflächenseitig poliert (epi-polished), so dass keine weiteren Nachbehandlungen nötig waren. Vor der Bestrahlung wurden alle Pro-

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

ben mit AFM routinemäßig auf Sauberkeit geprüft. Abbildung (III.8) zeigt exemplarisch solche AFM-Topographieaufnahmen von vier verschiedenen Kristallen. Abb. (III.8) (a) stellt dabei die Oberfläche einer frisch gespaltenen CaF_2 -Probe dar, erkennbar an den zackigen Stufenkanten. Gespaltene Proben sind bei richtiger Spalttechnik äußerst sauber und glatt. In der Abb. (III.8) (b) ist die Oberfläche einer Saphirprobe zu sehen mit typisch ausgefransten Stufenterrassen. Ähnliche Stufenterrassen weisen auch SrTiO_3 (c) und TiO_2 (d) auf. Die jeweiligen Gitterkonstanten lassen sich selbst *ex situ* gut über die Terrassenhöhe bestimmen.

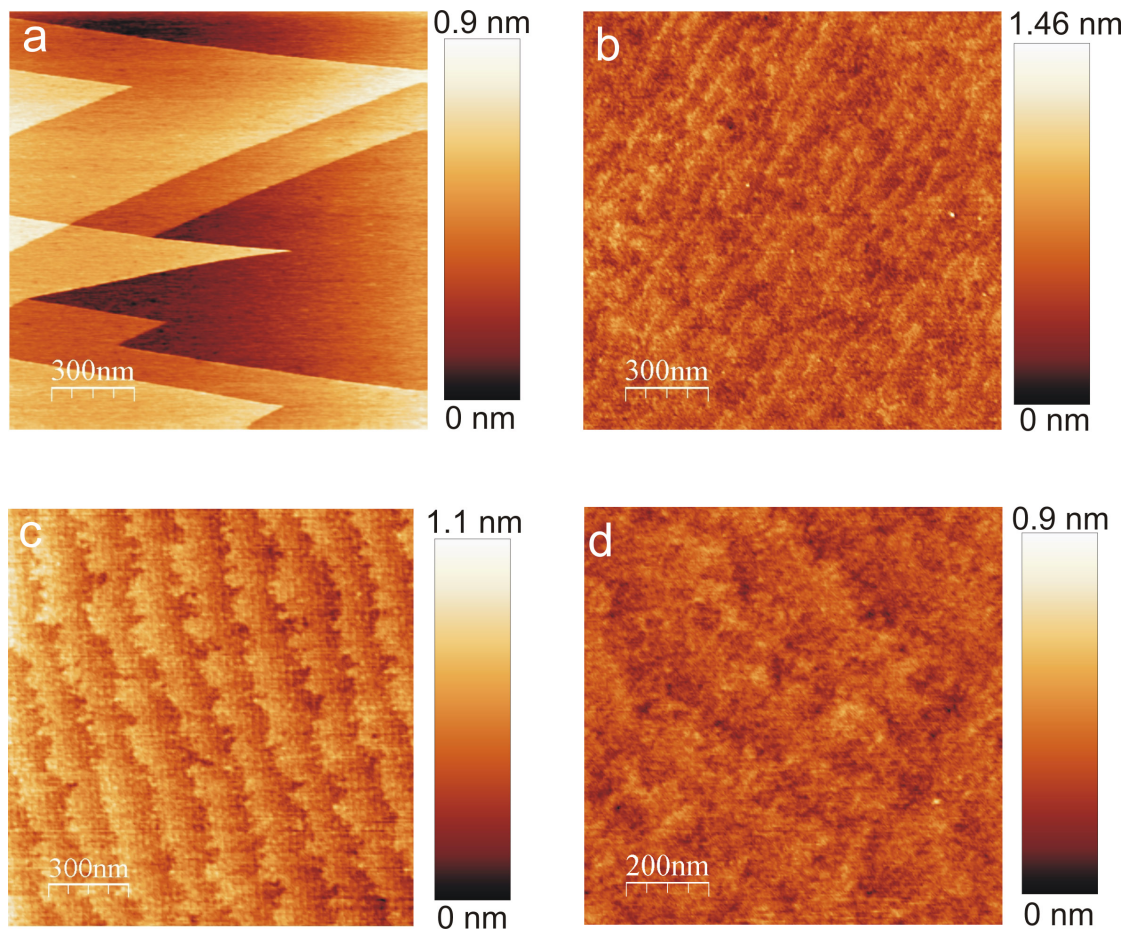


Abbildung III.8.: AFM-Topographien von verschiedenen Einkristallen aufgenommen im TappingMode™ vor der Bestrahlung an der Luft. Bildgröße: $1,5 \mu\text{m}^2$: (a) CaF_2 , (b) Al_2O_3 , (c) SrTiO_3 und (d) TiO_2 . Auffallend sind hierbei die fast atomar glatten sauberen Oberflächen [13]. Messparameter: $f_d=255 \text{ kHz}$, $V_{AS}=0,97 \text{ V}$ und $R=1 \text{ Hz}$.

Die Bestrahlungen wurden am Ganil (Caen, Frankreich) an der Beamline IRRSUD (Irradiation Sud) durchgeführt. Es wurden zwei Ionensorten verwendet, Pb^{28+} mit einer

Energie von $E_{kin}=104$ MeV und Xe^{23+} mit $E_{kin}=93$ MeV. Zusätzlich wurden einige wenige Proben an der Beamline SME (Sortie Moyenne Energie) mit Xe^{42+} -Ionen und 996 MeV bestrahlt. Die Bestrahlungskammer ist mit einem drehbaren Probenhalter ausgestattet, so dass es möglich ist, den Bestrahlungswinkel zu variieren. Für die Untersuchungsreihen wurden Einfallswinkel zwischen $\Theta = 90^\circ$ und ($\Theta < 10^\circ$) (streifender Einfall) eingestellt, wobei die Anzahl der Ionen pro Flächeneinheit (Fluenz) gerade so gewählt wurde, dass man 10 Ioneneinschläge auf einer Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ beobachten konnte. Dies entspricht einer Fluenz von etwa 1×10^8 Ionen cm^{-2} . Um bei flachem Winkel möglichst die gleiche Effizienz zu erreichen, musste die Fluenz entsprechend erhöht werden. Der Ionenstrahl hat dabei einen Durchmesser von 10 mm und ist homogen. Der Basisdruck in der Beamline war 1×10^{-7} mbar, durch differentiell Pumpen wurde der Druck in der Bestrahlungskammer auf 1×10^{-9} mbar weiter abgesenkt. Nach der Bestrahlung wurde die Modifikation der Probenoberflächen mittels eines DI 3100 AFM *ex situ* im *tapping* (dynamisch) Modus untersucht. Für die Abrasterung wurden NCHR-*Cantilever* mit einem Spitzenradius $r_{tip}=10$ nm von der Firma Nanoworld verwendet.

III.2.2. Oxide

In diesem Abschnitt werden zwei Proben mit Sauerstoff-Verbindungen vorgestellt: TiO_2 und Al_2O_3 . Beide Kristallarten weisen nach der Bestrahlung mit SHI unter verschiedenen Winkeln ähnliche Oberflächenstrukturen auf, wie auch schon auf SrTiO_3 -Oberflächen (siehe Abschnitt III.1) gemessen.

Titandioxid (Rutil) ist ein ungiftiges und korrosionsbeständiges Material und wird z.B. in Farben, Weißpigmenten oder Sonnenschutzmitteln verwendet. Außerdem ist TiO_2 gut geeignet für dreidimensionale Lithographie und für die Herstellung von Mikrostrukturen mittels SHI. Aufgrund seiner einzigartigen ionischen und elektronischen Eigenschaften ist TiO_2 mit einer Bandlücke von $E_g \approx 3$ eV ein Halbleiter mit geeigneten Bandkantenpositionen, welche eine Verwendung in Solarzellen und für photokatalytische Reaktionen ermöglichen [141]. TiO_2 hat eine tetragonale Struktur, seine Schmelztemperatur liegt bei 1840°C und die Wärmeleitung beträgt $12,6$ W/mK [96].

Aluminiumoxid (Saphir) hat aufgrund seiner vielfältigen Modifikationen und Erscheinungsformen eine besondere Bedeutung in der heterogenen Katalyse. Es wird als Katalysator, Trägermaterial oder als Komponente in Mischkatalysatoren eingesetzt. Al_2O_3 besitzt eine hexagonale Kristallstruktur, seine Schmelztemperatur liegt bei 2053°C und die Wärmeleitfähigkeit beträgt 30 W/mK [96]. Da Saphir also stark wärmeleitend ist, ist es schwierig latente Spuren im Volumen zu erzeugen [123].

TiO₂

In Abbildung III.9 wird eine Bestrahlungsserie gezeigt, bei der die Oberflächenmodifikation mit dem Einfallswinkel der auftreffenden Ionen korreliert. Wie auch schon bei SrTiO₃ in [6, 7] berichtet, weist die Oberfläche von TiO₂ nach einer Senkrechtbestrahlung individuelle Hügel auf, die auf der gesamten Probenoberfläche statistisch verteilt auftreten (siehe Abbildung III.9 a)). Die Anzahl der beobachteten Hügel von ca. 8,5 Ionen pro

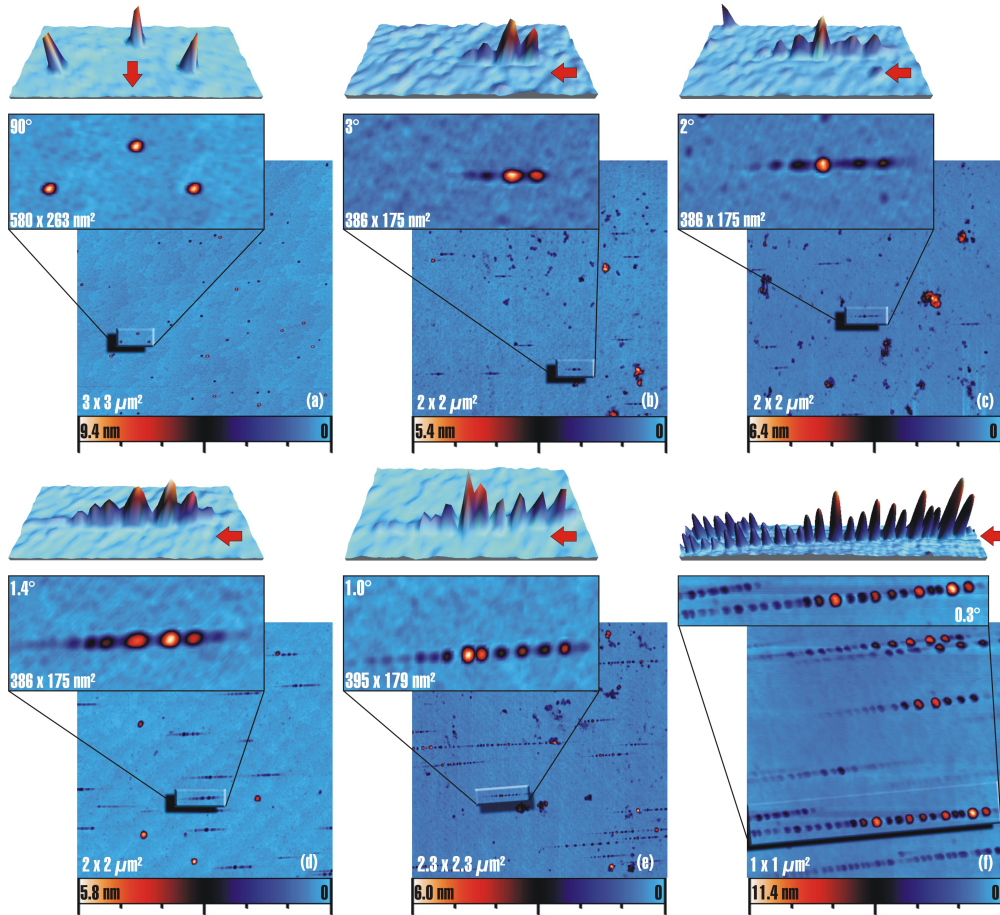


Abbildung III.9.: Ioneninduzierte Hügel auf TiO₂-Oberflächen nach der Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen unter verschiedenen Einfallswinkeln. Probe (a) wurde mit Blei unter 90° bezüglich der Oberfläche bestrahlt. Alle übrigen Proben sind unter schiefen bzw. streifenden Einfallswinkeln und mit Xe-Ionen bestrahlt worden. Die Orientierung des auf die Oberfläche auftreffenden Ionenstrahls wird durch den roten Pfeil markiert. Messparameter: $f_d = 284$ kHz, $V_d = 120$ mV, $V_{AS} = 0,7$ V bis 1,2 V und $R = 1$ Hz.

μm^2 entspricht etwa der eingestellten Fluenz. Da vor Beginn der Bestrahlungsserie alle Probenoberflächen mittels AFM gründlich auf Reinheit kontrolliert wurden, können die beobachteten Hügel zweifelsfrei als Strahlungsdefekte identifiziert werden. Jedes auftref-

fende Projektion ist also für die Erzeugung eines Hügels verantwortlich, welches einer Effizienz von $\eta_{\text{Nanodot}} \approx 1$ entspricht. Für eine statistische Auswertung der Hügel wurden von ca. 70 Hügeln jeweils Höhe und Durchmesser (FWHM) ausgewertet. Abbildung III.10 zeigt das entsprechende Histogramm dafür. Der mittlere Durchmesser eines Hügels mit einer rundlichen Grundfläche beträgt demnach $D=(22,6\pm0,4)$ nm und die Höhe $h=(6,4\pm0,2)$ nm. Ändert man den Einfallswinkel der Ionen von $\Theta = 90^\circ$ auf $\Theta = 3^\circ$, pro-

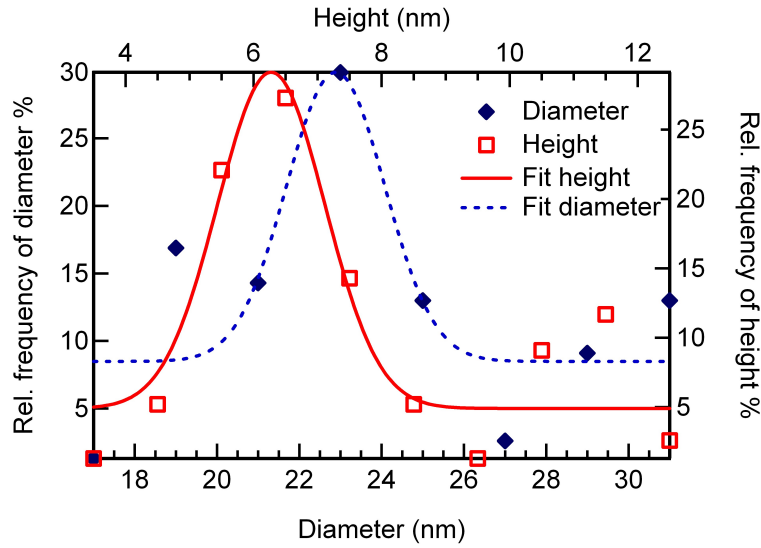


Abbildung III.10.: Histogramm für Durchmesser und Höhe der Hügel. Die Verteilung wurde mittels einer Gaußschen Verteilung angenähert.

duzieren die auftreffenden Ionen die bereits bekannten (siehe SrTiO_3) Hügelketten. Die Richtung dieser Ketten stimmt dabei mit der Richtung der Einfallrichtung der Ionen überein. Da frühere Untersuchungen an bestrahlten SrTiO_3 - und TiO_2 -Oberflächen zeigten, dass der Durchmesser und die Form der Hügel sich nicht signifikant ändern, wenn der Einfallswinkel zwischen $\Theta = 90^\circ$ und $\Theta = 10^\circ$ liegt [7], wurde bei diesem Experiment nur der Winkelbereich $\leq 3^\circ$ untersucht. Senkt man den Winkel weiter ab, so beobachtet man, dass die Anzahl der aufeinanderfolgenden Hügel pro Kette und damit auch die Gesamtlänge der Ketten deutlich zunimmt. Bei Einfallswinkeln $< 1^\circ$ sind die Hügelabstände innerhalb einer Kette beinahe periodisch angeordnet (siehe Abb. III.9 f). Für eine quantitative Untersuchung dieser Ketten wurden ungefähr 200 Ketten aus verschiedenen Oberflächenregionen analysiert. Die Anzahl der Hügelketten auf den TiO_2 -Oberflächen stimmt ungefähr mit der eingestellten Fluenz überein, so dass mit Sicherheit gesagt werden kann, dass jedes einfallende Ion für die Produktion einer vollständigen Hügelkette auf der Oberfläche verantwortlich ist ($\eta_{\text{Kette}} = \eta_{\text{Nanodot}} = 1$).

Al_2O_3

In dieser Untersuchungsreihe ging es darum, Proben bei zwei unterschiedlichen Energien zu bestrahlen. Ziel war es herauszufinden, ob die Modifikation der Isolatoroberflächen signifikant von der E_{kin} bzw. S_e abhängt. Wie in III.11 dargestellt, wurden dazu

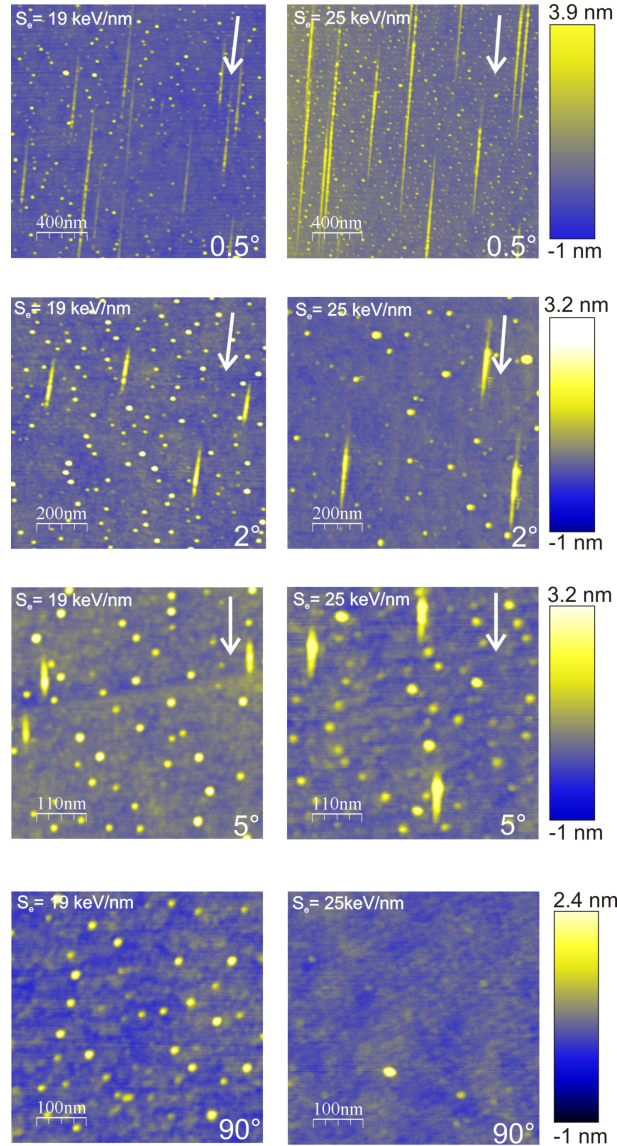


Abbildung III.11.: Bestrahlungsserie mit Al_2O_3 -Proben. Auf der linken Hälfte sind alle Proben, die jeweils mit Xe^{42+} -Ionen und mit einer Energie von $E_{kin,1}=92$ bestrahlt wurden. Auf der rechten Hälfte befinden sich Proben, die mit einer Energie von $E_{kin,2}=996$ MeV bestrahlt wurden. Die Einfallswinkel sind auf den AFM-Messungen mitnotiert. Messparameter: $f_d=267$ kHz, $V_d=180$ mV, $V_{AS}=0,7$ V und $R=1$ Hz.

vier Al_2O_3 -Proben mit Xe^{23+} -Ionen bestrahlt, die eine Energie von $E_{kin,1}=92$ MeV hatten. Parallel dazu wurden weitere vier Al_2O_3 -Proben mit Xe^{42+} -Ionen, die eine Energie von $E_{kin,2}=996$ MeV hatten, bestrahlt. Die entsprechenden Energieverluste sind $S_{e,1}=19$ keV/nm und $S_{e,2}=25$ keV/nm. Genau wie bei den bisherigen Untersuchungen gibt es auch im Fall von Saphir eine klare Relation zwischen dem Bestrahlungswinkel und den Ketten-Längen [7, 6, 9]. Mithilfe von AFM-Topographie-Aufnahmen konnten die ionen-induzierten Ketten ausgewertet werden.

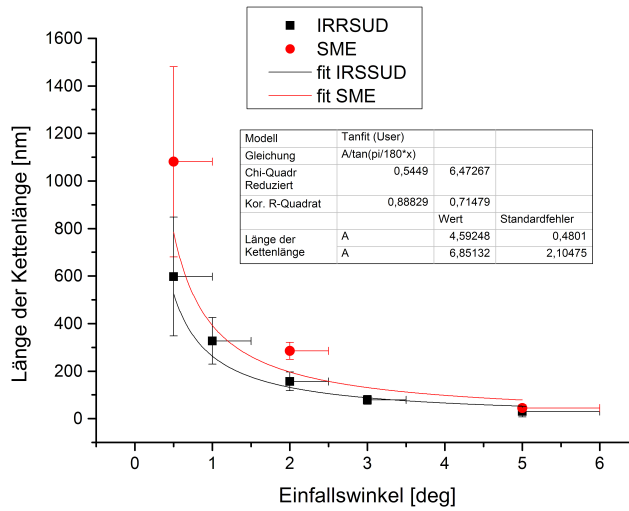


Abbildung III.12.: Darstellung der Winkel-Kettenlänge-Relation für die in III.11 gezeigten Messresultate. Die schwarzen Messpunkte zeigen die Bestrahlungsergebnisse für $S_e=19$ keV/nm. Damit verknüpft ist die materialspezifische und energieabhängige Konstante $d=4,5$ nm. Analog dazu zeigen die roten Messpunkte die Ergebnisse für $S_e=25$ keV/nm und $d=6,9$ nm.

Das Ergebnis der Auswertung ist in III.12 dargestellt. Dabei stellen die roten Messpunkte die Längenauswertung der Hügelketten dar, die an der Beamline SME mit ca. $S_{e,2}=25$ keV/nm erzeugt wurden. Die schwarzen Messpunkte dagegen stellen selbiges für $S_{e,1}=19$ keV/nm dar. Basierend auf dem Lagenmodell II.3 wird der nichtlineare Fit aus II.16 angewendet, um die Längen-Winkel-Korrelation mit einem Fitparameter d zu bestimmen. Letzteres beschreibt den charakteristischen Abstand, welcher gerade dem Radius des Thermal Spikes entspricht und automatisch über den Fit mitgeliefert wird. Bei den Bestrahlungsergebnissen aus IRRSUD beträgt er $d_{19\text{keV/nm}}=4,5$ nm und für die SME-Daten ergibt sich $d_{25\text{keV/nm}}=6,9$ nm. Prinzipiell ist es plausibel, dass bei einer höheren Stopping Power auch längere Oberflächenspuren erzeugt werden. Allerdings ist dieser

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

Zusammenhang nicht linear, da bei einer Zunahme der Stopping Power um knapp 25% der Radius d nur um ca. 35% zunimmt.

III.2.3. Ionische Kristalle

Das Erscheinen von Ionenspuren in ionischen Kristallen nach einer SHI-Bestrahlung wurde bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen nachgewiesen [84, 116, 127]. MEFTAH [116] zeigte, dass latente Spuren im Volumen diskontinuierlich werden können, wenn der Energieverlust des Projektilions dicht am Schwellenwert ist. JENSEN et al. bestrahlten CaF_2 -Proben mit Au-Clustern. Wie in Abbildung III.13 dargestellt, wurden mittels TEM-Messungen diskontinuierliche Ionenspuren im Volumen des Materials nachgewiesen, die eine mittlere Länge von 150 nm hatten [84].

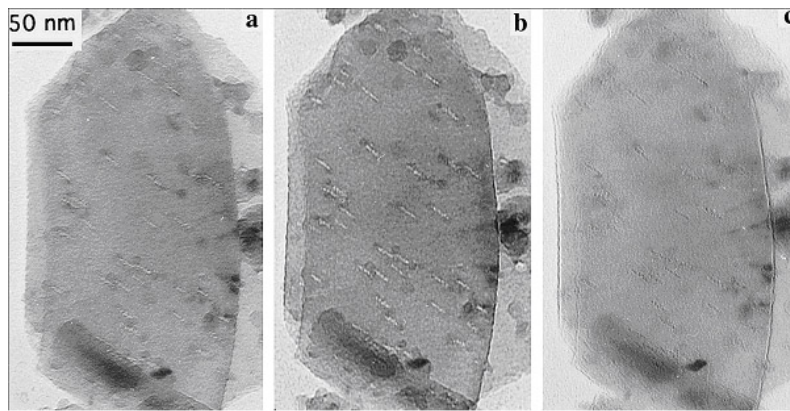


Abbildung III.13.: TEM-Bilder nach der Bestrahlung mit Au Cluster-Ionen bei senkrechtem Beschuss. Für die Untersuchung musste die Probe um 16° gekippt werden. (a) Hellfeldaufnahme, (b) und (c) Phasenkontraste [84].

Bei den hier vorgestellten Resultaten handelt es sich um Ionenspuren, die auf der Oberfläche von ionischen Kristallen auftreten. Die ioneninduzierten Spuren auf den Kristalloberflächen wurden mit einem AFM analysiert. Im Vergleich zu den Ionenspuren auf den oxidischen Oberflächen fällt bei den hier untersuchten Spuren grundsätzlich die größere Strukturvielfalt auf. Ähnlich wie bei den oxidischen Proben bestehen die Spuren aus kleinen Hügeln, die einer Kette angeordnet sind, jedoch keine auffällige Periodizität aufweisen. Eine systematische Erfassung der Spuren ist daher sehr schwierig. In den folgenden Abschnitten werden einige Resultate zur ioneninduzierten Strukturierung auf ionischen Kristalloberflächen präsentiert.

CaF_2

An der Luft gesplattene $\text{CaF}_2(111)$ -Proben wurden mit Pb-Ionen bei einer kinetischen Energie von 103 MeV unter verschiedenen Einfallswinkeln bestrahlt. Alle Messungen erfolgten im *Tapping* Modus. In der Abbildung III.14 werden exemplarisch zunächst zwei

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

verschiedene Oberflächen gezeigt, die einmal unter senkrechtem Einfallswinkel (III.14(a)) und einmal unter einem streifenden Winkel ($\Theta = 0,5^\circ$) bezüglich der Oberfläche bestrahlt wurden. Auf beiden Oberflächen zeigen die AFM-Topographienaufnahmen klare Spuren. Wie bereits bei den bisherigen Untersuchungen festgestellt, entstehen nach senkrechtem Beschuss statistisch verteilte Hügel auf der Oberfläche. Mit einer mittleren Höhe von $(5 \pm 1,6)$ nm und einem mittleren Durchmesser von $(20 \pm 3,8)$ nm weisen diese Hügel ähnliche Dimensionen wie jene auf z.B. SrTiO_3 [6, 9] auf. Im Fall des streifenden Einfallswinkels werden ebenfalls Hügelketten beobachtet, allerdings weichen die Hügelabstände innerhalb einer Kette stark ab. Die Abhängigkeit vom Bestrahlungswinkel wird in Abbil-

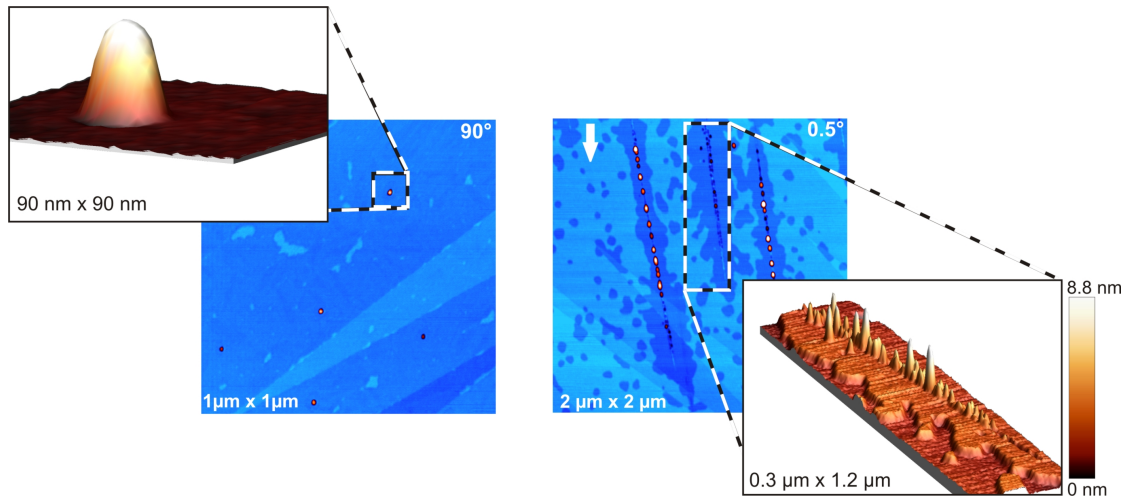


Abbildung III.14.: AFM-Topographie von zwei verschiedenen CaF_2 -Oberflächen nach der Bestrahlung mit Pb SHI mit E_{kin} 103 MeV, wobei (linke Messung) das Resultat für die Bestrahlung senkrecht zur Oberfläche zeigt und (rechte Messung) eine Bestrahlung unter einem streifenden Winkel mit $\Theta = 0,5^\circ$ bezüglich der Oberfläche. Modifiziert aus [9]. Messparameter: $f_d = 280$ kHz, $V_d = 175$ mV, $V_{AS} = 0,7$ V und $R = 1$ Hz.

dung III.15 qualitativ dargestellt. Eine systematische Dimensionsanalyse war nicht genau genug möglich, da die Morphologie der Ketten nicht eindeutig bestimmbar ist. Insbesondere bei der Auswertung der Ketten, die im streifenden Ionenbeschuss erzeugt wurden, ist es schwierig zu definieren an welcher Stelle die eigentliche Hügelproduktion beginnt oder endet.

Trotz der speziellen Morphologie der Ketten zeigen die Topographie-Aufnahmen der CaF_2 -Proben eine klare Relation zwischen Kettenlänge und Bestrahlungswinkel. Während die unter einem Winkel von $\Theta = 2^\circ$ erzeugten Ketten auf bis zu ca. 400 nm Gesamtlänge (über die gesamte sichtbare Spur) kommen, beträgt die Länge der unter $\Theta = 7^\circ$ erzeugten Spuren nur 60 nm. Die Höhe der Hügel variiert meist stark, aber die Tendenz

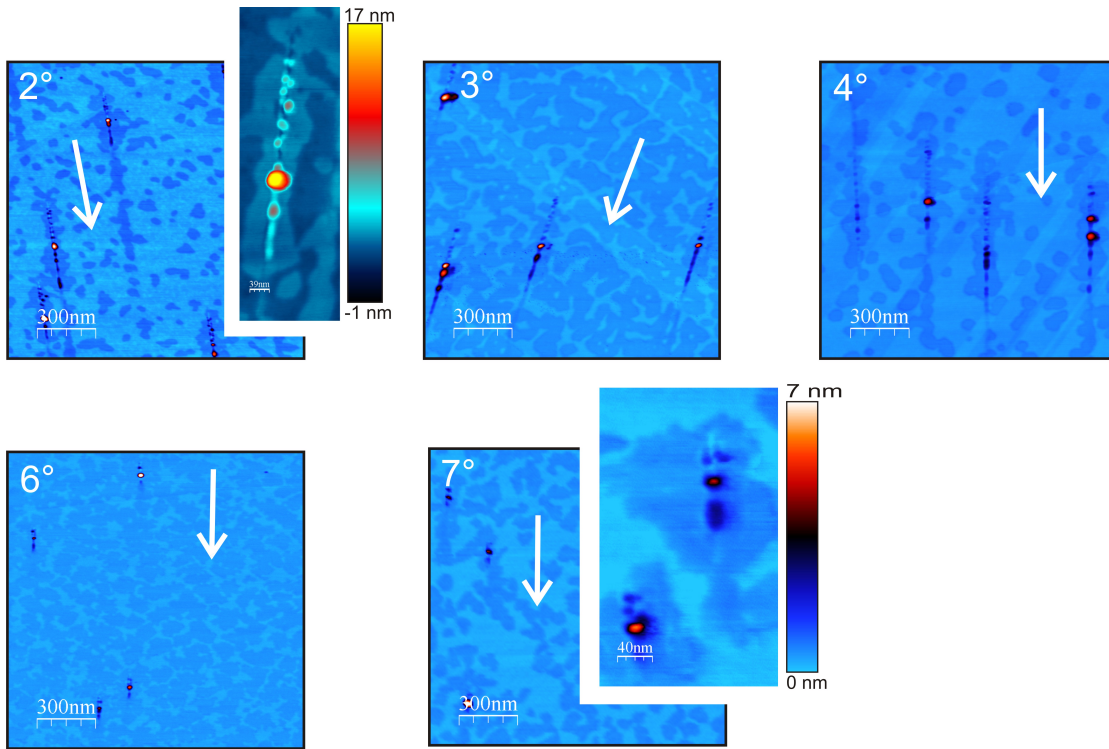


Abbildung III.15.: Entwicklung der Ionenspuren, die beim Beschuss von CaF_2 -Oberflächen bei streifendem Einfall entstehen. Die Gradzahlen geben den Einfallswinkel an, von $\Theta=2^\circ$ bis 7° . Die Pfeile im Bild zeigen die Richtung der einfallenden Projektile. Inselartige Strukturen umschließen die Ketten. Messparameter: $f_d=280\text{ kHz}$, $V_d=175\text{ mV}$, $V_{AS}=0,7\text{ V}$ und $R=1\text{ Hz}$.

ist eine Abnahme der Höhe mit steigendem Winkel. Besonders auffällig sind inselartige Strukturen mit konstanter Höhe, die auf der ganzen Oberfläche scheinbar zufällig verteilt sind und vor der Bestrahlung unmittelbar nach der Spaltung nicht zu sehen waren (siehe z.B. III.8). Hierbei ist sehr auffällig, dass sich diese Inseln um eine ioneninduzierte Hügelkette anordnen und die Kette umschließen. Im nächsten Abschnitt wird dieses Phänomen intensiver untersucht. Im Gegensatz zu den meisten Oxiden, die in dieser Arbeit untersucht wurden, weisen die Hügelketten auf CaF_2 -Oberflächen keine klare Periodizität bezüglich der Hügelabstände auf. Eine weitere Eigenart von typischen Hügelketten auf CaF_2 bezieht sich insbesondere auf solche, die unter einem Winkel $\Theta>10^\circ$ produziert wurden. Diese Hügelketten lassen sich, wie in III.14 oder III.15 sichtbar, in zwei Bereiche aufteilen: Der erste Bereich weist eine Doppelspur mit unregelmäßig angeordneten kleinen Hügeln auf, die schließlich in den zweiten Bereich übergehen mit den üblichen Hügel entlang einer Spur. Bei den Bestrahlungen unter $\Theta=0,5^\circ$ bis $\Theta=7^\circ$ ist die spezielle Morphologie dieser Hügelketten gut zu sehen. Eine mögliche Erklärung für den doppel-

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

spurigen Bereich könnte die Wechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und dem herannahenden Ion sein. Bei der Bestrahlung dieser Probe wurde darauf geachtet, dass die Anzahl der Schädigungen pro Flächeneinheit möglichst nicht zu hoch ist, damit sich die verschiedenen Effekte nicht gegenseitig beeinflussen. Daher ist die eingestellte Fluenz gerade so gewählt, dass die mittlere Anzahl der Ioneninduzierten Hügel auf maximal fünf pro μm^2 beschränkt ist.

LiF

LiF ist ein gut geeignetes Fenstermaterial für Licht im Vakuum-Ultraviolett-Bereich, da LiF eine hohe Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich, im sichtbaren Licht und im Ultraviolett-Bereich besitzt. Bereits in den fünfziger Jahren wurden mittels einer chemischen Ätzmethode pyramidenförmige Ätzgruben erzeugt und untersucht [171]. Defekte in LiF durch Bestrahlung mit Elektronen, Neutronen, Röntgen und SHI wurden intensiv von zahlreichen Gruppen analysiert [46, 2]. Unter allen Ionenkristallen hat LiF aufgrund der kleinen Ionenradien des Lithiumkations und des Fluoridanions eine sehr hohe Gitterenergie von 1034 kJ/mol [53].

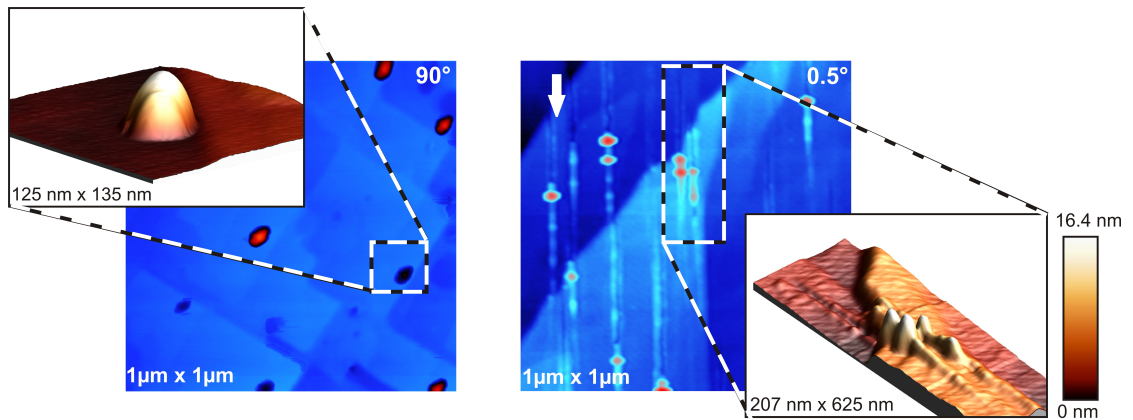


Abbildung III.16.: AFM Messungen von LiF-Spaltflächen nach einer Bestrahlung mit 92 MeV Xe^{23+} -Ionen: (linke Messung) Bestrahlung senkrecht zur Oberfläche. Pseudo-3D Darstellung eines Nanodots (oben links). Bestrahlung unter $\Theta=0,5^\circ$ ist rechts dargestellt. Defekte fangen in Strahlrichtung mit einem doppelspurigen Ansatz an und verschmelzen zu einer Spur mit den üblichen Hügeln. Der Pfeil deutet dabei die Richtung der einfallenden Projektile an. Messparameter: $f_d=275$ kHz, $V_d=160$ mV, $V_{AS}=0,6$ V und $R=1$ Hz.

In dieser Untersuchungsreihe wurden zwei frisch gespaltene LiF-Kristalle ohne weitere Nachbehandlung mit 92 MeV Xe-Ionen bestrahlt, einmal unter $\Theta=90^\circ$ und einmal unter $\Theta=0,5^\circ$. Abbildung III.16 zeigt die entsprechenden AFM-Topographien dazu. Neben den typischen LiF Stufenkanten erkennt man auf der Oberfläche wieder zufällig verteilte

Hügel, die bei senkrechtem Bestrahlungswinkel bezüglich der Oberfläche entstehen und teilweise bis über 16 nm hoch sind. Die Anzahl der Ioneneinschläge wurde so gewählt, dass 10 Ionen pro μm^2 auftreffen. Wenn der Beschusswinkel von $\Theta=90^\circ$ auf $\Theta=0,5^\circ$ geändert wird, entstehen wieder längliche Kettenstrukturen auf der Oberfläche. Auch hier beobachtet man in Ausbreitungsrichtung einer Kette die bei CaF_2 entdeckte Doppelspur im Ansatz.

BaF_2

Ein weiterer Vertreter der Fluoride ist Bariumfluorid. BaF_2 hat ebenfalls ein breites Anwendungsgebiet in der Technik: z.B. bei der Herstellung von mikro- und optoelektronischen Geräten, in der Halbleiterindustrie und in Szintillationsdetektoren zum Nachweis von hochenergetischen Photonen.

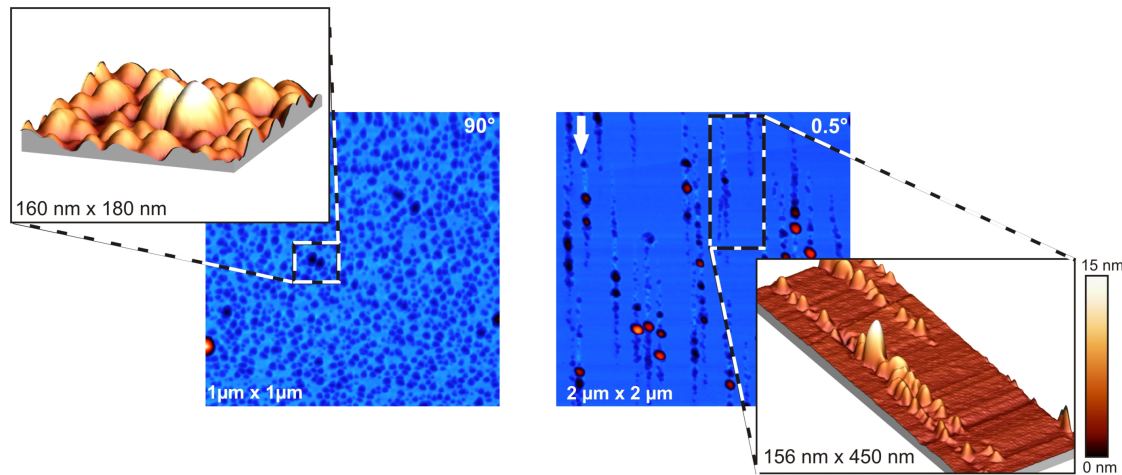


Abbildung III.17.: AFM-Messung von BaF_2 -Spaltflächen nach einer Bestrahlung mit 92 MeV $^{131}\text{Xe}^{23+}$ Ionen. Auffällig hohe Hügel sind auch hier vertreten, sowohl bei senkrechtem als auch im streifenden Einfall der Ionen. Messparameter: $f_d=275$ kHz, $V_d=160$ mV, $V_{AS}=0,6$ V und $R=1$ Hz.

Die Bestrahlung von frisch gespaltenen BaF_2 (111)-Oberflächen mit SHI (Xe^{23+} , $E_{kin}=92$ MeV) führt sowohl bei senkrechtem als auch im streifenden Einfall der Ionen zu ähnlichen Oberflächenspuren, wie sie bereits in den bisher gezeigten ionischen Einkristallen zu sehen waren. Beim näheren Vergleich sieht man trotz ähnlicher Materialeigenschaften zwischen BaF_2 und CaF_2 Unterschiede in den induzierten Oberflächenspuren. Besonders auffällig sind die teilweise bis zu 20 nm hohen Hügel, die in unregelmäßigen Abständen innerhalb einer Kette auftreten.

SrF₂

Der letzte Vertreter für ionisch gebundene Kristalle in dieser Untersuchungsreihe ist Strontiumfluorid. Auch hier wurden an Luft gespaltene Proben mit Xe-Ionen bestrahlt, siehe Abbildung III.18. Bei einer $\Theta=90^\circ$ (senkrecht auf Probenoberfläche)-Bestrahlung entstehen erneut Hügel mit einer mittleren Höhe von ca. 15 nm und einem Durchmesser von 18 nm bis 20 nm. Die bei $\Theta=0,5^\circ$ -Bestrahlung erzeugten Spuren haben eine mittlere Länge zwischen (902.5 ± 107) nm. Dabei wurde festgestellt, dass die mittlere Spurlänge im Vergleich zu CaF₂ ($1200 \text{ nm} \pm 150 \text{ nm}$ bei $\Theta=0,5^\circ$) deutlich kürzer ist.

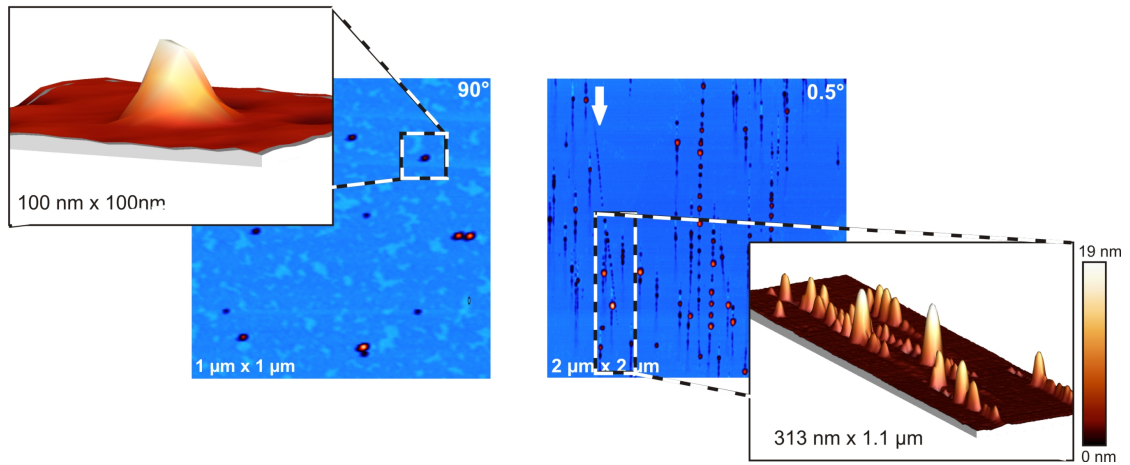


Abbildung III.18.: AFM-Messung von SrF₂-Oberfläche nach der Bestrahlung mit 92 MeV ¹³¹Xe²³⁺-Ionen. Die Bestrahlung senkrecht zur Oberfläche zeigt die Nanohügel; Änderungen des Einfallswinkels (hier auf $\Theta=0,5^\circ$) zeigen Defekte, die in Strahlrichtung mit einem doppelspurigen Ansatz beginnen und zu einer Kette verschmelzen. Messparameter: $f_d=275 \text{ kHz}$, $V_d=160 \text{ mV}$, $V_{AS}=0,6 \text{ V}$ und $R=1 \text{ Hz}$.

III.2.4. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt wurden Resultate zur Nanostrukturierung von unterschiedlichen Isolator-Oberflächen (vgl. Tab. III.3) präsentiert. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass schnelle schwere Ionen mit kinetischen Energien zwischen 92 MeV und 996 MeV in Abhängigkeit des Ioneneinfallswinkels teilweise periodische Ionenspuren auf Oberflächen induzieren können. Während eine SHI-Bestrahlung in einem Einfallswinkel von $\Theta=90^\circ$ (senkrecht zur Oberfläche) statistisch verteilte Hügel in der Größenordnung einiger Nanometer Höhe bzw. 20-30 nm Durchmesser zur Folge hat, führt eine SHI-Bestrahlung unter Winkeln $\Theta < 10^\circ$ zu Hügelketten mit Längen bis über einem μm . Die Länge der gemessenen Ionenspuren kann dabei allein durch den Einfallswinkel der Ionen kontrolliert werden. Für die Abstände zwischen den aufeinander folgenden Hügeln gilt das jedoch nicht. In Abbildung III.19 sind aus einer bestrahlten SrTiO_3 -Probe statistisch ausgewertete Abstände zwischen den Hügeln im Vergleich mit theoretischen Abständen dargestellt. Bei den theoretischen Abständen geht man davon aus, dass die Abstände zwischen den Kristallebenen gerade der Gitterkonstante a entsprechen. Hierzu wurde der simulierte Strahl entlang (berichtet in [7, 6]) der Kristallorientierung $[100]$ gesendet.

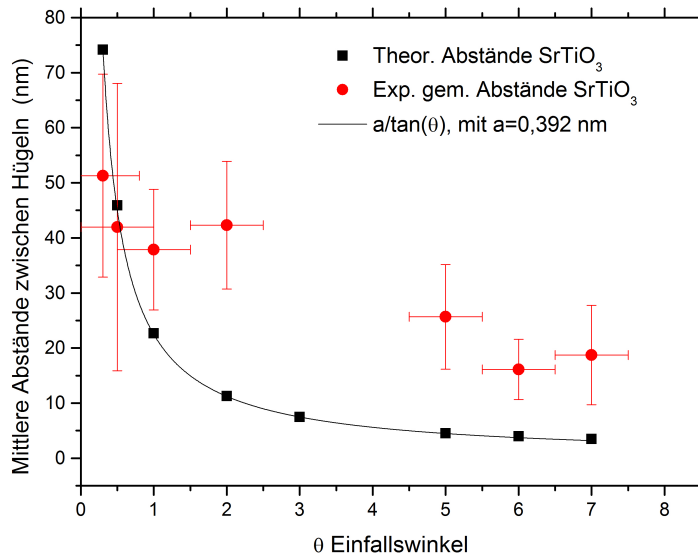


Abbildung III.19.: Darstellung der mittleren Abstände zwischen den Hügeln als Funktion des Einfallswinkels des Ions, rot: aus den Topographieaufnahmen gemessene Abstände; schwarz: theoretisch bestimmte Abstände [9]

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

Das Ergebnis in III.19 zeigt, dass es bei sehr flachen Winkeln ein bis zwei Messpunkte gibt, die durchaus vergleichbar mit der Gitterkonstante von SrTiO_3 sind, wobei der Fehlerbalken (vertikal) bei den sehr kleinen Winkeln signifikant größer ist. Während die Gesamtlänge der gemessenen Ketten unabhängig vom Azimutwinkel ist, sind es die Abstände zwischen den Hügeln nicht. Dies ist ein klares Zeichen dafür, dass die genaue räumliche Elektronendichte berücksichtigt werden muss (siehe auch [7, 6]).

Die Grundidee, dass die Elektronendichte eine wichtige Rolle bei der Erzeugung von *Nanohügeln* spielt, lässt sich am besten durch einen direkten Vergleich der verschiedenen bestrahlten Materialien nachweisen. Abbildung III.20 zeigt die AFM-Messungen von

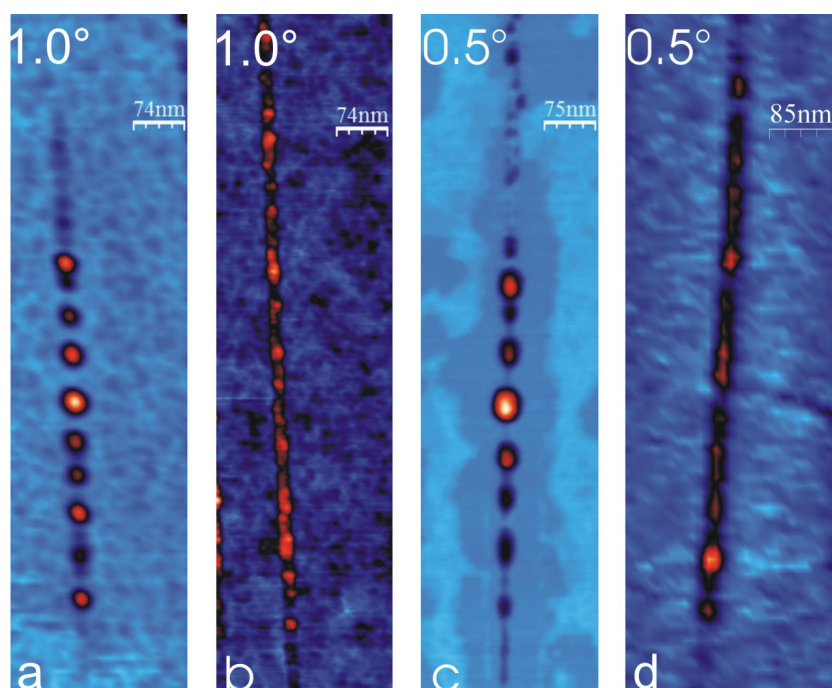


Abbildung III.20.: Vergleich der verschiedenen Materialien. Von links nach rechts: a) SrTiO_3 , 93 MeV $^{131}\text{Xe}^{23+}$, Höhenskala: (0-8) nm, b) SiO_2 , 103 MeV $^{207}\text{Pb}^{28+}$, super scharfe Spitze TESP-SS5 mit $R_{TIP} = 2$ nm, Höhenskala (0-2,5) nm, c): CaF_2 , 103 MeV $^{207}\text{Pb}^{28+}$, Höhenskala: (0-16) nm, d) HOPG, 92 MeV $^{131}\text{Xe}^{23+}$, Höhenskala: (0-1,5) nm [9].

charakteristischen Hügelsketten auf verschiedenen Materialien. Bei den vorgestellten Kristallen ist SrTiO_3 (a) die am intensivsten untersuchte Oberfläche, bei der die räumlich anisotropische Elektronendichte am besten bekannt ist. Die AFM-Messung in (a) zeigt eine Hügelskette, die nach einer Bestrahlung unter $\Theta=1^\circ$ entstanden ist. Die dargestellten Hügelsketten zeigen klar getrennte Hügel innerhalb der Kette. Wenn als Target aber ein amorphes Material wie z.B. das SiO_2 gewählt wird (siehe Abbildung III.20 (b)), entstehen unter denselben Bestrahlungsbedingungen diskontinuierliche Spuren, welche

größtenteils zufällig verteilte Hügel entlang der gesamten Spur aufweisen. Dies stellt den direkten Nachweis dar, dass bei Materialien mit amorpher Struktur die ablaufenden Prozesse mehr stochastischer Natur sind. An dieser Stelle soll kurz erwähnt werden, dass die Hügel in (b) "eingemauert" zu sein scheinen. Um Spitzenartefakte auszuschließen, wurde diese Probe mit verschiedenen AFM-Spitzen gemessen mit selbigem Ergebnis. Abbildung III.20 (c) zeigt die Oberfläche einer bestrahlten CaF_2 -Oberfläche. Die bereits erwähnte Insel um die Ionenspur wird im nächsten Kapitel intensiver besprochen. Auffallend ist hier, dass die ioneninduzierte Kette aus zwei Bereichen besteht: Im oberen Drittel des Bildes erkennt man die Region, in der die Nanodots nicht gleichmäßig angeordnet sind. Da die Schädigung über diesen Bereich sich quasi am Anfangspunkt der Spur befindet, liegt die Vermutung nahe, dass das Ion kurz vor dem Auftreffen diesen Bereich stark anregt und so bereits über der Oberfläche den Anregungsprozess im elektronischen System in Gang setzt. Nach dem Auftreffen erscheinen schließlich die üblichen Hügel mit mehr oder weniger gleichmäßigen Abständen zwischen den Hügeln. Ein weiteres Beispiel für eine Spur mit geringer Periodizität wird in III.20 (d) gezeigt, welches HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ist. Die Bestrahlung von HOPG mit SHI unter streifenden Winkeln führt häufig zu länglichen kettenartigen Strukturen [9, 107]. Abgebildet ist konkret eine Spur, die mit Xe-Ionen unter $0,5^\circ$ produziert wurde.

Daraus lässt sich folgern, dass die Bestrahlung mit SHI unter streifendem Winkel ein einzigartiges Konzept für die kontrollierte Erzeugung von Spuren ist. Die Erzeugung von Hügelketten ist jedoch nur ein Aspekt der hier vorgestellten Technik. Darüber hinaus können diese Spuren aus einem anderem Material bestehen und somit unterschiedliche physikalische Eigenschaften haben, wie z.B. im Falle von CaF_2 . Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, können die Hügel selbst aus einem anderen Material mit unterschiedlichen Eigenschaften sein.

III.3. Manipulation der Adsorption durch SHI

In diesem Abschnitt werden die in Abschnitt III.2.3 vorgestellten morphologischen Veränderungen von frisch gespalteten $\text{CaF}_2(111)$ -Einkristallen vor und nach einer SHI-Bestrahlung im Detail beschrieben.

Die typischen Vertreter der Erdalkali- und Alkali-Halogenide, wie z.B. CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 und LiF , lassen sich besonders gut für Bestrahlungsexperimente mit anschließender AFM-Untersuchung präparieren [88, 2, 139]. Ihre elektronischen Bandstrukturen weisen große Bandlücken auf (z.B. 11,8 eV bei CaF_2 [45]) und besitzen eine gute mechanische Spaltfähigkeit. Üblicherweise gelten Flächen, die durch das Spalten freigelegt werden, als besonders rein und ohne Rückstände. Dadurch können atomar flache Terrassen erzeugt werden, auf denen man die ioneninduzierten Spuren besonders gut nachweisen kann. Die meisten Proben werden aus praktischen Gründen auf diese Weise schnell und unkompliziert bei Umgebungsbedingungen präpariert, in die Bestrahlungskammer eingeschleust und anschließend z.B. mittels AFM auch wieder an Luft untersucht. Allerdings hat z.B. CaF_2 den Nachteil, dass es stark hygroskopisch ist [103]. Die Wechselwirkung von Wasser und Festkörpern ist von allgemeinem Interesse sowohl für die Grundlagenforschung als auch in der Industrie. Das Adsorptionsverhalten von Wasser auf CaF_2 wurde mit verschiedenen Analysemethoden von anderen Arbeitsgruppen schon untersucht [103, 168]. In diesem Abschnitt wird demonstriert, wie ein frisch gespaltener Einkristall ohne Bestrahlung und unter Umgebungsbedingungen innerhalb von wenigen Minuten bereits gravierende Veränderungen auf der Oberfläche aufweist.

Eigenschaften von Calciumfluorid

Natürlich vorkommendes Calciumfluorid heißt FLUORIT oder FLUSSSPAT, ist meist durch Verunreinigungen gelb, grün, blau oder violett gefärbt und findet in der Industrie aufgrund seiner optischen Eigenschaften Verwendung, beispielsweise in der Spektroskopie, der Astronomie und in der Lithographie. Da der Einsatz enorme Anforderungen an die Reinheit der Kristalle stellt, muss auf synthetisch hergestelltes CaF_2 zurückgegriffen werden. Dabei wird auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien für die Synthetisierung, das Calciumcarbonat und die Flusssäure ($\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), hoher Wert gelegt. Sauerstoff ist aber immer als Verunreinigung in synthetischem Calciumfluorid vorhanden und führt dort zur Bildung von Farbzentren [121].

Die geringe Leitfähigkeit von CaF_2 (bei 200-300° C $\approx 10^{-12} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ [78]) kann durch die Bestrahlung mit Photonen mit einer Energie von 21,2 eV um bis zu 4 Größenordnungen

gen erhöht werden ($10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$). Die Erhöhung der Leitfähigkeit wird von mobilen V_k -Zentren verursacht. Hier bilden zwei benachbarte Fluorionen ein einfach geladenes F_2 -Molekül entlang einer (100)-Achse [78]. Bei einer Temperatur von 1150°C wird ein sprunghafter Anstieg der spezifischen Wärmekapazität (854 J/kgK) beobachtet, welcher durch das Schmelzen des Fluoruntergitters erklärt wird [63].

III.3.1. Messungen im UHV

Im Folgenden werden Messungen präsentiert, die unter UHV-Bedingungen (Basisdruck $\leq 3 \times 10^{-10}$ mbar) durchgeführt wurden. In der Abbildung III.21 ist (links und mittig) die Topographie einer typischen $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt, die auch *in situ* für die Messung präpariert wurde. Die geraden Linien auf der Oberfläche sind die monoa- tomaren Stufenkanten, die in den für die (111)-Ebenen typischen Winkeln zusammen- laufen. Die Kanten wirken abgerundet und erscheinen in einem helleren Kontrast auf den ansonsten sehr glatten Terrassen. Diese Effekte treten üblicherweise aufgrund der Oberflächenladung auf und verschwinden dann nach einer Weile auch wieder. Wie im mittleren Bild dargestellt, werden im Vergleich zum linken Bild auch nach 18 h keine morphologischen Veränderungen beobachtet. Im rechten Bild ist die atomare Auflösung einer Terrasse mittels Non-contact AFM-Messung (RHK-SPM) aufgenommen worden. In diesem Modus wird die Frequenzverschiebung des Cantilevers als Feed-Back für den Regelkreis verwendet.

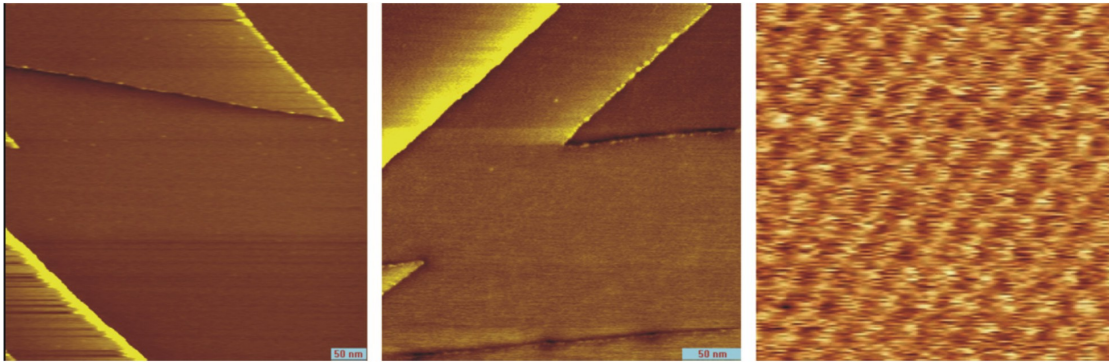


Abbildung III.21.: Links: Topographie einer CaF_2 -Oberfläche direkt nach dem Spalten aufgenommen mit einem RHK SPM im Ultrahochvakuum, Bildgröße: $520 \times 520\text{ nm}^2$, Höhenskala (0-1) nm, $df = -5\text{ Hz}$. Mitte: Messung 18 Stunden später, Bildgröße: $300 \times 300\text{ nm}^2$, Höhenskala (0-1) nm, $df = -5\text{ Hz}$. Rechts: Atomare Auflösung auf der Terrasse, Bildgröße $5 \times 5\text{ nm}^2$. Messparameter: $df = 35\text{ Hz}$, $U_{bias} = 0.97\text{ V}$ [14].

Ein zweiter Einkristall wurde *ex situ* gespalten und dann direkt in die Beamlinie eingeschleust. Um die ioneninduzierten Oberflächenspuren nach der Bestrahlung direkt unter

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

UHV-Bedingungen beobachten zu können, wurde ein komplettes AFM-Messsystem (Omicron, Basisdruck $\leq 3 \times 10^{-10}$ mbar) direkt an der Beamline installiert. Die Bestrahlung erfolgte unter einem Bestrahlungswinkel von $\Theta = 0,5^\circ$ mit Xe^{23+} und $E_k = 93$ MeV. Nach der Bestrahlung wurde die bestrahlte Probe in das AFM-System transferiert und eine *in situ* Non-Contact AFM-Messung durchgeführt. Abbildung III.21 zeigt eine ioneninduzierte Hügelkette auf der sonst unveränderten Oberfläche. Diese Effekte wurden bereits in den Abschnitten III.1 und III.2 für andere Materialien beobachtet und publiziert [14, 10].

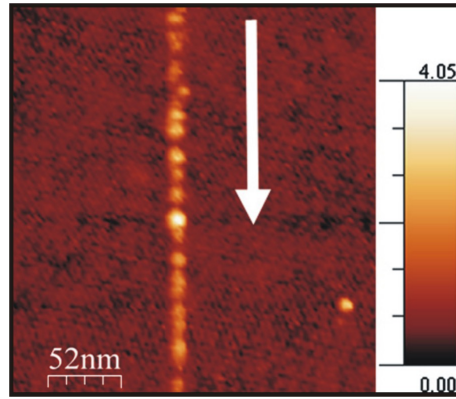


Abbildung III.22.: Topographie einer bestrahlten frisch gespaltenen CaF_2 -Oberfläche aufgenommen mit einem UHV AFM/STM von der Firma Omicron im non contact Modus. Messparameter: $df = 15$ Hz, $U_{bias} = 0,21$ V [14].

III.3.2. Messungen an Luft

Als Nächstes wurde die Morphologie von frisch gespaltenen $\text{CaF}_2(111)$ -Oberflächen unter Umgebungsbedingungen untersucht. Die Messung wurde an einem Veeco AFM an Luft durchgeführt. Ähnlich wie in Abbildung III.21 erkennt man auch an Luft (siehe Abbildung III.23) die typischen Linien entlang den monoatomaren Stufenkanten. Auch Oberflächenladungen sind häufig vorhanden und können sogar einen Messvorgang verhindern. Betrachtet man nun die Morphologie der Oberfläche an Luft im Vergleich zu UHV-Bedingungen etwas genauer, so erkennt man, dass innerhalb von 30 min nach der Spaltung bereits kleine Veränderungen auftreten, die mit der Zeit wachsen. Diese Veränderungen werden in einer Zeitreihe in Abbildung III.23 dargestellt. Die Serie beginnt mit der ersten Topographie ca. 30 min nach dem Spalten der Probe und umfasst eine Gesamtzeit von 2 h. Bereits in der Ausgangssituation weist die Probenoberfläche schon kleine Veränderungen auf. Nach 60 min ist die ganze Oberfläche mit kleinen inselartigen Strukturen bedeckt. Nach 80 min kann man immer noch eine Reorganisation dieser Inseln sehen. Die Höhe dieser Deckschicht beträgt weniger als 1 nm und scheint überall sehr

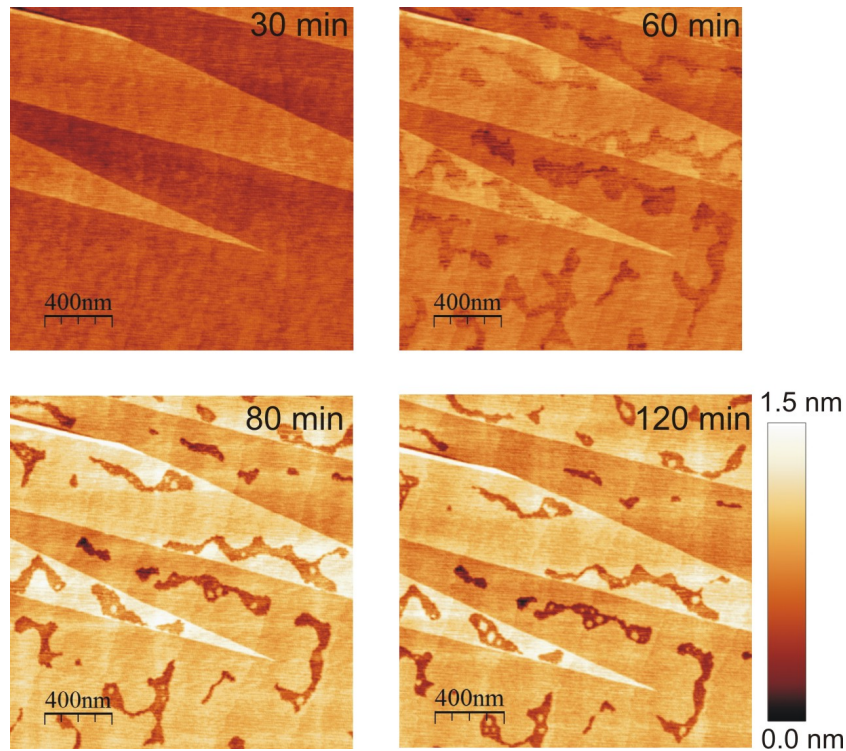


Abbildung III.23.: Zeitliche Veränderung der CaF₂-Oberfläche direkt nach dem Spalten an Luft. Die erste Messung wurde ca. 30 min später aufgenommen. Die letzte Messung erfolgte ca. 120 min später im TappingModeTM, Bildgröße 2×2 μm² [14].

flach zu sein. Basierend auf diesen Beobachtungen handelt es sich wegen der starken hygroskopischen Eigenschaften von CaF₂ höchstwahrscheinlich um Wasser-Adsorbate, aber möglicherweise auch um andere molekulare Adsorbate, welche in Umgebungsbedingungen auftreten. MIURA et al. [120] berichten im Zusammenhang mit Wasseradsorption von ähnlichen Strukturen. Sie untersuchten Wasserinseln an Luft bei Raumtemperatur an ionischen Kristallen und fanden dabei ähnlich geformte Inseln mit einheitlicher Höhe und mit einer vergleichbaren Zeitabhängigkeit der Morphologieveränderung auf NaF (100). Dabei zeigten sie, dass die Höhe des Wasserfilms stark durch die Dielektrizitätskonstante der Probe beeinflusst wird.

Im Folgenden wird die Morphologie von bestrahlten CaF₂(111)-Proben unter Umgebungsbedingungen behandelt. Wie bereits in Abschnitt III.2 vorgestellt, erzeugt SHI-Bestrahlung mit einem Einfallswinkel senkrecht zur Oberfläche zufällig verteilte Hügel, die jeweils durch ein Ion produziert werden. Wird der Bestrahlungswinkel von $\Theta=90^\circ$ auf

III. Strukturierung von Volumenmaterialien

$\Theta=0,5^\circ$ geneigt, so werden lange Hügelketten produziert.

Im Gegensatz zu den Versuchen unter UHV-Bedingungen werden starke morphologische Veränderungen auf der Oberfläche zusätzlich zu den ioneninduzierten Spuren beobachtet.

Zum Vergleich haben wir für Abbildung III.24 vier typische Aufnahmen ausgesucht: (a) von einer unbestrahlten Probe, (b) von einer Probe, die senkrecht zur Oberfläche bestrahlt wurde und eine weitere Probe, die im streifenden Winkel $\Theta=0,5^\circ$ bestrahlt wurde (c). Die Aufnahme in (d) ist dieselbe aus Abbildung III.22 mit dem Unterschied, dass die Umgebung der Hügelkette in der Auswerte-Software "geflutet" wurde, um nur Strukturen sichtbar zu machen, die einen vorgegebenen Flutungsstand überschreiten (gelb). Das heißt, alle Strukturen unter der vorgegebenen Fluthöhe erscheinen in einem einheitlichen blau und alle Strukturen oberhalb in gelb. Analog dazu wurden die Bilder in III.24 (a)-(c) ebenfalls geflutet. Die Fluthöhe dabei wurde konstant auf $(1.0 \pm 0,1)$ nm gehalten. Auf der unbestrahlten Oberfläche (a) erscheinen die Adsorbatinseln zufällig verteilt und mit einer leichten Tendenz zur Stufenkanten-Dekoration (diagonale Linien). In Abbildung III.24 (b) erscheinen die Hügel, welche im senkrechten Einfall induziert wurden, als helle, mehr oder weniger runde Erhebungen, inmitten rundlicher Adsorbatinseln. Auf der Oberfläche, die im streifenden Einfall bestrahlt wurde (siehe III.24 (c)), kann man zusätzlich zu den länglichen Hügelketten deutlich die Adsorbatinseln erkennen, welche die ioneninduzierten Spuren umschließen. Ähnlich wie bei der unbestrahlten Oberfläche, erkennt man auch hier eine leichte Dekoration der Kanten. Diese Beobachtung wurde auch schon, wie in Abschnitt III.2 gezeigt, für ähnliche Kristalle beobachtet. Wenn man das *Fluten* analog auf die Daten aus den UHV-Versuchen anwendet, beobachtet man um die ioneninduzierten Spu-

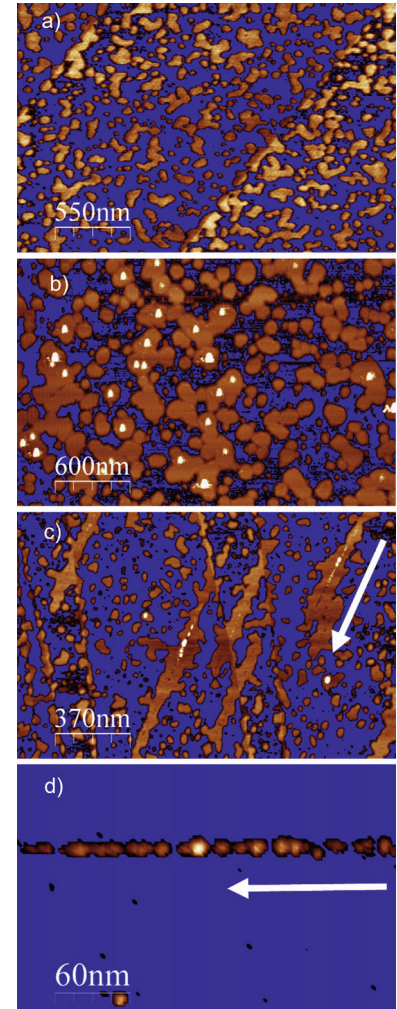


Abbildung III.24.: Vergleich der ex situ und in situ Messungen bezüglich der Adsorbatbildung auf CaF_2 . AFM-Messungen von: a) einer unbestrahlten Probe, b) einer senkrecht bestrahlten, c) einer streifend bestrahlten und d) einer in situ gemessenen Probe. Messparameter: $f_a=285$ kHz, $V_{AS}=1$ V und $R=0,6$ Hz. Alle Bilder wurden mit der Auswerte-Software *geflutet* [77]. Aus [14].

ren keine Adsorbatinseln (vergleiche Abbildung III.24 (d)).

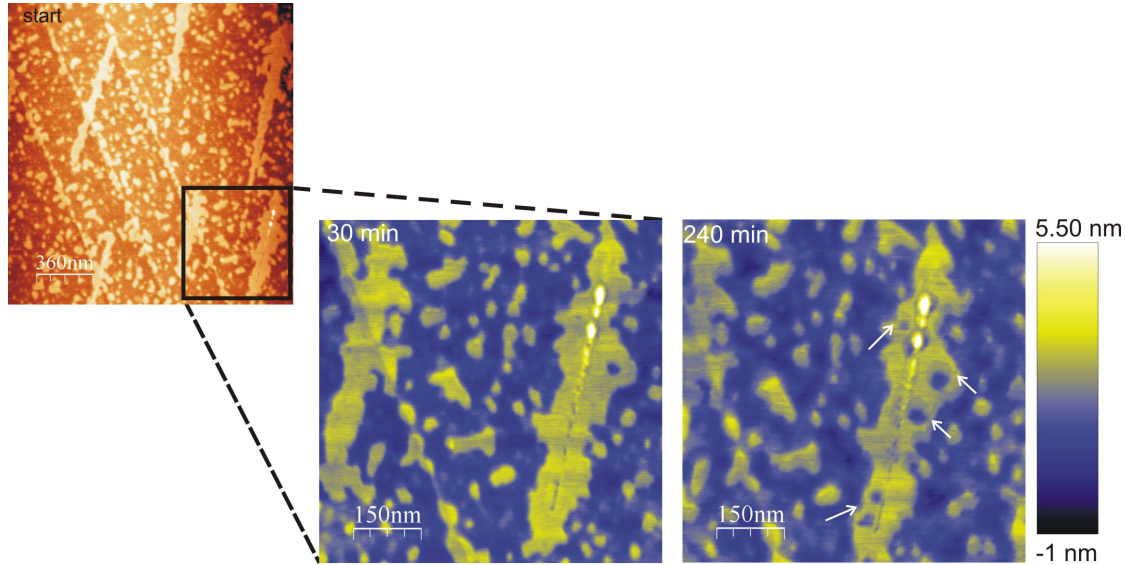


Abbildung III.25.: Serie von AFM-Aufnahmen TappingMode™ 1 Tag nach der Bestrahlung. Eine Übersichtsaufnahme $1,8 \times 1,9 \mu\text{m}^2$, beide untere Messungen $755 \times 755 \text{ nm}^2$ zeigen die Morphologieveränderung der Adsorbatinseln in Abhängigkeit von der Zeit. Weiße Pfeile deuten auf die Reorganisation an einigen Stellen. Messparameter: $f_d=275 \text{ kHz}$, $V_{AS}=0,7 \text{ V}$ und $R=1 \text{ Hz}$

In einer weiteren Messung wurden auch die morphologischen Änderungen der Adsorbatinseln in Abhängigkeit von der Zeit (ab dem Tag der Bestrahlung) untersucht. Abbildung III.25 zeigt links eine Übersichtsaufnahme direkt nach der Bestrahlung. Fokussiert man nun auf die schwarz umrandete Fläche, so erkennt man eine Ionenspür, die durch eine Adsorbatinsel umschlossen ist (siehe im ersten Vergrößerungsbild "30 min") und innerhalb von 30 min nach Einlegen der Probe in das AFM-System noch unverändert ist, während das AFM permanent rastert. Im nächsten Bild (siehe im zweiten Vergrößerungsbild "240 min") wird der Zustand derselben Fläche nach 240 min dargestellt. Dabei erkennt man deutlich eine Reorganisation an einigen Stellen (mit weißen Pfeilen gekennzeichnet), die in Form von runden Vertiefungen erkennbar ist.

III.3.3. Zusammenfassung und Diskussion

Es ist bekannt, dass sich CaF_2 nach einer Elektronenbestrahlung zersetzt und dabei Bereiche ausbildet, die aus reinem Calcium bestehen [26] können. Da SHI-Bestrahlungen ebenfalls Primär- und Sekundärelektronen erzeugen, können die beobachteten Adsorbat-

inseln auch eine Folge der wechselwirkenden Elektronen sein. In räumlich aufgelösten Leitfähigkeitsmessungen [139] wurden nur die Nanodots als leitfähig nachgewiesen, nicht jedoch die Inseln. Diese Erkenntnis und die Ähnlichkeit zu den Inseln auf den unbestrahlten Oberflächen führen zu der Schlussfolgerung, dass die Inselregionen, welche die Ionenspuren umschließen, als bevorzugte Zentren für Adsorbate dienen.

Nähere Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf CaF_2 sind schon von einigen Gruppen durchgeführt worden. RIEDER et al. zeigten, dass auf einer perfekten $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche keine Adsorption von Wasser bei Raumtemperatur stattfindet [102]. Allerdings ändert sich dieses Adsorptionsverhalten, sobald intrinsische oder extrinsische Defekte, also durch mechanische Einwirkung [178] oder durch Bestrahlung mit Elektronen [103], auftreten. Letzteres verursacht schließlich die Erzeugung von Farbzentren in CaF_2 , welche über eine dissoziative Adsorption (Auffüllen der zuvor mit Fluor besetzten Plätze mit OH^-) zur Chemisorption von Wasser führt. Da Oberflächendefekte auf CaF_2 im Allgemeinen sehr reaktiv mit O_2 sind, wären andere Moleküle wie Kohlenwasserstoff ebenfalls denkbar [29]. Basierend auf den hier vorgestellten Daten, wäre es also durchaus denkbar, dass bei einer Bestrahlung von CaF_2 die eindringenden Ionen oder die Elektronen aus der Spur zunächst F-Zentren auf der Oberfläche produzieren und sich damit die Reaktivität der Oberfläche mit Wasser oder Kohlenwasserstoff in der Umgebung einer ioneninduzierten Spur deutlich verstärkt, so dass sich schließlich die beobachteten Adsorbatinseln um die Spuren herum entwickeln.

Wenn unter Umgebungsbedingungen CaF_2 -Einkristalle frisch gespalten und anschließend bestrahlt werden, ergeben sich neben den üblichen Nanodots auch Erhebungen, die über die gesamte Oberfläche eine konstante Höhe und eine inselartige Struktur aufweisen. Diese Strukturen werden höchstwahrscheinlich aufgrund der Adsorption von Wasser verursacht und können nur vermieden werden, wenn die Probenpräparation und der Transfer in die Bestrahlungskammer unter sauberen UHV-Bedingungen erfolgen. Werden diese Arbeitsschritte unter Normalbedingungen durchgeführt, so können die ioneninduzierten Modifikationen auf der Oberfläche die Adsorptionsrate sogar noch weiter erhöhen und so die eigentliche Messung massiv verfälschen. Die Messungen wurden zwar exemplarisch an $\text{CaF}_2(111)$ durchgeführt, betreffen jedoch die wichtigsten Erdalkali- und Alkali-Halogenide. Daher ist es ratsam, Einkristalle dieser Gruppe über einige Stunden bzw. Tage vor einer Bestrahlung zu beobachten und wenn möglich die Bedeckungsrate zu bestimmen.

IV. Strukturierung von 2D-Materialien: Graphen

Die Strukturierung und die Wechselwirkung von SHI an Volumenkristallen wurde im Kapitel III beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Experimente auf unterschiedlichen Materialien durchgeführt, um den Einfluss von Ionen auf Oberflächen zu analysieren. Weiterhin wurden erstmalig Experimente bezüglich Ionen-Materie-Wechselwirkung auf 2D-Materialien am Beispiel von Graphen erweitert.

In diesem Kapitel werden theoretische Grundlagen und Modelle, die zur Erklärung der in dieser Doktorarbeit gemessenen Daten benötigt werden, beschrieben. Dazu gehören mechanische und elektronische Eigenschaften von Graphen, Präparationstechniken von Graphen, Ramanspektroskopie (zur Identifizierung der Monolagen) und Berechnungen des Kontrastwertes von Graphen auf verschiedenen Schichten. Ein weiterer Abschnitt über verschiedene Faltungsmöglichkeiten von Graphen wird im Kapitel VI folgen, um die kontrolliert induzierten topologischen Änderungen zu erklären, z.B. das Falten der Schichten durch Ionenbeschuss (bei unseren Experimenten).

Kohlenstoff ist das einzige Element, das in fünf verschiedenen Strukturformen auftritt. Dazu gehören: Amorpher Kohlenstoff, Diamant, Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullerene [72, 153, 21]. Die kristallinen Modifikationen des Kohlenstoffs, des Diamants und des Graphits unterscheiden sich hauptsächlich durch den Bindungszustand voneinander. Diamant ist ein Makromolekül aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die über kovalente Bindungen zu einer Kristallstruktur vernetzt sind. Graphit besteht aus übereinandergestapelten ebenen Schichten, die aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen und durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. So eine einzelne Schicht nennt man Graphen. Das zweidimensionale Graphen ist der Grundbaustein für die in der Abbildung IV.1 dargestellten Allotrope [72]:

- quasi nulldimensionale Fullereene, in denen zwölf der C_6 -Ringe durch C_5 -Ringe ersetzt sind und so eine kugelhähnliche Form erzwingen. Für die Entdeckung der Ful-

IV. Strukturierung von 2D-Materialien: Graphen

lerene bekamen ROBERT F. CURL JR. (USA), SIR HAROLD W. KROTO (England) und RICHARD E. SMALLEY (USA) im Jahr 1996 den Nobelpreis für Chemie [98].

- eindimensionale Kohlenstoffnanoröhrchen, eine weitere Modifikation des Elements Kohlenstoff. Seit der Entdeckung im Jahr 1991 von SUMIO LIJIMA gehören sie zu einem der aktivsten Forschungsgebiete der Festkörperphysik.
- dreidimensionales Graphit, aus vielen übereinander liegenden Graphenschichten.

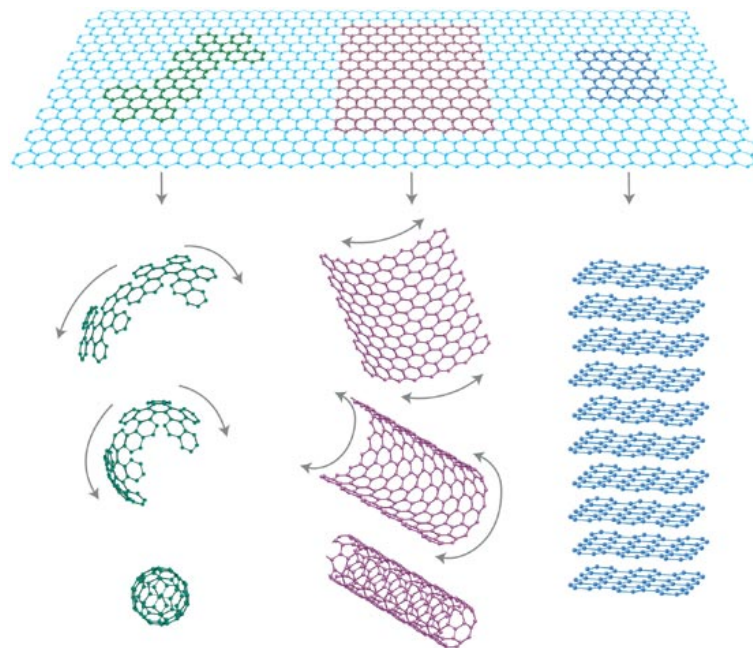


Abbildung IV.1.: Graphen ist 2D-Baustein für alle Kohlenstoffmaterialien. Durch das dreidimensionale Auffalten von Graphen entstehen die so genannten Fullerene. Aufrollen einer Graphenlage entlang des Chiralitätsvektors erzeugt Nanoröhren und gestapelte Graphenlagen sind Graphit [72].

IV.1. Was macht Graphen so interessant?

IV.1.1. Seine besonderen Eigenschaften

Die Isolierung von Graphen durch A. GEIM und K. NOVOSELOV im Jahre 2004 löste eine wahre Forschungslawine aus. Dies wird klar, wenn man sich den zeitlichen Verlauf der Anzahl von Publikationen über Graphen (s. Abbildung IV.2) ansieht.

Kein Wunder also, dass Wissenschaftler in aller Welt Graphen seitdem eifrig untersuchen. Allein der theoretische Aspekt, dass die Elektronen näherungsweise durch die Dirac-Gleichung beschrieben werden können, wenn sie sich durch das zweidimensionale Kristallgitter aus Kohlenstoffatomen bewegen, ist einzigartig. Denn diese Gleichung wird normalerweise verwendet, um das Verhalten von Elementarteilchen (wie z.B. Neutrinos) zu beschreiben [50, 126]. Also könnte Graphen in der Quantenmechanik zur Erforschung von Phänomenen verwendet werden, für die normalerweise ein Teilchenbeschleuniger nötig wäre. Da die Leitfähigkeit von Graphen sehr gut ist, könnte es in der Halbleiterindustrie eine entscheidende Rolle übernehmen. Die ersten Transistoren auf Basis eines graphenbeschichteten Silizium-Kohlenstoff-Wafers sind schon gebaut und arbeiten zehnmal schneller als herkömmliche Transistoren [80].

Graphen wird außerdem als Trägermaterial für biologische und andere Proben bei TEM-Untersuchungen benutzt. Abbildung IV.3, entnommen aus [129], zeigt die Herstellung von Graphenmembranen als TEM-Träger. Die Belastungsschwelle für Elektronenstrahlung (im Bereich von 80 keV) ist verglichen mit anderen Materialien sehr hoch [71]. Das Problem der Trägeraufladung wird durch die hohe Leitfähigkeit von Graphen eliminiert. Graphen ist außerdem für alle Gase, einschließlich Helium, undurchlässig [42].

Graphen wird außerdem als Trägermaterial für biologische und andere Proben bei TEM-Untersuchungen benutzt. Abbildung IV.3, entnommen aus [129], zeigt die Herstellung von Graphenmembranen als TEM-Träger. Die Belastungsschwelle für Elektronenstrahlung (im Bereich von 80 keV) ist verglichen mit anderen Materialien sehr hoch [71]. Das Problem der Trägeraufladung wird durch die hohe Leitfähigkeit von Graphen eliminiert. Graphen ist außerdem für alle Gase, einschließlich Helium, undurchlässig [42].

Da die mechanische Festigkeit von Graphen sehr hoch ist, kann die Probenpräparation relativ einfach realisiert werden. Die extreme Reißfestigkeit (eine Zugfestigkeit von $1,25 \times 10^{11}$ Pa, d.h. 25-mal stärker als Stahl) könnten sich auch Weltraumingenieure zu-

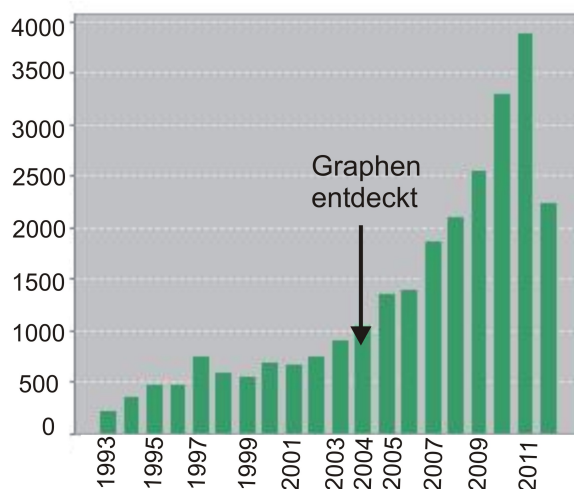


Abbildung IV.2.: Zeitlicher Verlauf von Publikationen über Graphen [1].

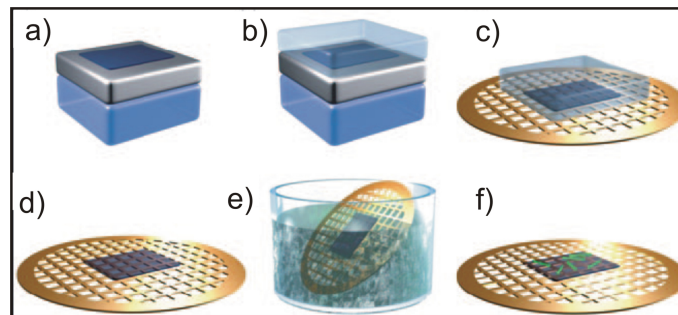


Abbildung IV.3.: Herstellung von Graphenmembranen als TEM-Träger. a) auf Metall aufgewachsenes Graphen, b) bedeckt mit einem Kunststoff, c) nach dem Ätzen der Metallschicht und dem Aufbringen auf ein TEM-Gitter, d) nach dem Entfernen der Kunststoffsicht, e) beim Eintauchen in eine Lösung mit Biomolekülen, f) Absorption der Moleküle an der Graphenoberfläche [129].

nutze machen, da Graphen erst bei 1000 Kilometern Länge unter seinem Eigengewicht zerreißt, im Vergleich zu Stahl, welcher schon nach 28 Kilometern Länge zerreißen würde [100].

Aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit wäre Graphen gut zur Kühlung von Computerchips geeignet. Würde Silizium durch Graphen ersetzt, könnten um ein vielfaches schnellere und leistungsfähigere Computer gebaut werden. Im Gespräch ist auch die Anwendung von Graphen im Displaybau. Es könnten ultradünne oder sogar rollbare Touchscreens ermöglicht werden [20]. Intelligente Fensterscheiben, die die Sonneneinstrahlung regulieren, zählen ebenfalls zu den möglichen Anwendungen.

IV.1.2. Historisches

Die drastisch gestiegene Anzahl an Publikationen seit 2004 macht deutlich, dass sich viele Wissenschaftler für Graphen begeistern (Abb. IV.2). Interessant ist, dass Graphen schon seit 1840 für Aufregung sorgte. In der Geschichte von Graphen muss man erst auf Graphitoxid (GO) und Graphenoxid verweisen [61]. Die ersten Berichte über das Abblättern von Graphit mittels Schwefel- und Salpetersäure entstanden im Jahre 1840 von einem deutschen Forscher namens SCHAFHAEUTL [144, 61]. Dieses Verfahren nutzte der britische Chemiker BRODIE im Jahr 1859, um das Molekulargewicht von Graphit abzuleiten. Die Behandlung mit starken Säuren führte nicht nur zur Interkalation zwischen den Schichten des Graphits, sondern auch zu einer chemischen Oxidation der Graphitoberfläche [60, 61]. Eine solche Oberflächenfunktionalisierung von Graphit führt gewöhnlich zur Abschwächung der Wechselwirkung zwischen den Schichten. Die ersten TEM-Bilder von Kohlenstofffolien (welche bei der Reduktion von Graphitoxid entstehen) folgten ca.

hundert Jahre später von der Arbeitsgruppe BOEHM [35, 61]. BOEHM und seine Mitarbeiter zeigten Schichtabstände von Graphitoxid unter verschiedenen Quellungsmedien, so betrug z.B. der Schichtabstand von GO (wasserfrei) 6,35 Å, an der Luft (bei 50 % Luftfeuchtigkeit) 7,7 Å und an der Luft (bei 100 % Luftfeuchtigkeit) 11,6 Å. BOEHM gehört zu den Pionieren der Graphenforschung und prägte den Begriff Graphen schon 1962 [35]. MORGAN und SOMORJAI untersuchten die Adsorption organischer Moleküle aus der Gasphase auf einer geheizten Platin(100)-Oberfläche mit Hilfe von Beugungsexperimenten mit niederenergetischen Elektronen [5, 61].

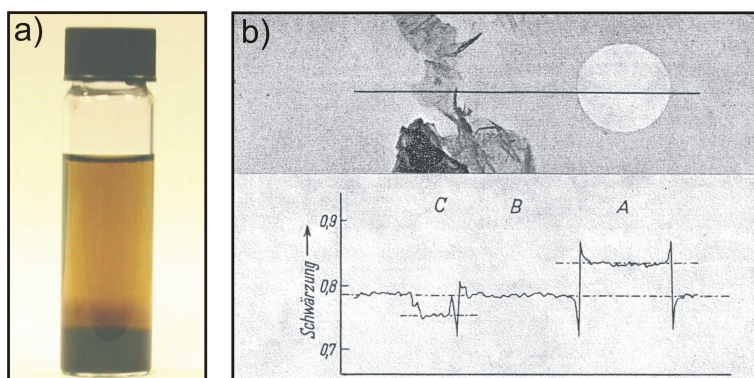


Abbildung IV.4.: a) Suspension von Graphitoxid-Kristalliten. Im Jahr 1859 wurde nach diesem Verfahren das Molekulargewicht von Graphit abgeleitet [38]. b) TEM-Aufnahme einer Kohlenstoffolie von 1962 aus der Arbeitsgruppe BOEHM und HOFFMAN [35].

Eine weitere Versuchsreihe mit dem Ziel, Kohlenstoff-Filme auf verschiedenen Kristalloberflächen wie z.B. Ni(100), Pd(100) und Pt(111) durch Erhitzen aufzubringen, wurde von BLAKELY und seinen Mitarbeitern durchgeführt [33, 83]. Auf diesen Metallen bildet Kohlenstoff sowohl Mono- als auch Multischichten. Dies konnte wiederum mit Hilfe von LEED und Auger-Elektronenspektroskopie und letztendlich auch mit Rastertunnelmikroskopie (STM) analysiert werden [158, 61].

Die Sublimation von Silizium aus Siliziumcarbid-Einkristallen (0001) beim Erhitzen im Ultrahochvakuum wurde 1975 von der Arbeitsgruppe VAN BOMMEL untersucht [163, 61]. Dabei wurde mit Hilfe von LEED und Auger-Elektronenspektroskopie festgestellt, dass das Erhitzen über 800° C einen Graphitisierungsmechanismus darstellt. Das Erzeugen von dünnen Graphitfilmen durch mikromechanisches Abblättern erfolgte schon im Jahr 1999, wobei eine klare Trennung in Monoschichten noch nicht möglich war [109]. Dabei wurden HOPG-Oberflächen zunächst vorstrukturiert (durch Lithographie und Ätzen) und dann wurden durch Reiben gegen andere ebene Flächen mehrere oder einzelne Graphenschichten produziert. Dieser mechanische Ansatz wurde im Jahr 2004 von GEIM

IV. Strukturierung von 2D-Materialien: Graphen

und NOVOSELOV verfeinert. Die Wissenschaftler und ihre Mitarbeiter konnten nach der Identifikation einer einzelnen Kohlenstoffschicht auf einer SiO_2/Si -Probe die elektrischen Eigenschaften untersuchen [130] (nähere Details zur Präparation siehe Abschnitt IV.3).

Deswegen soll an dieser Stelle nochmals erwähnt werden, dass mikromechanisches Abblättern von Graphit auf einer isolierenden Schicht (aus Siliziumdioxid auf Silizium) für elektronische Studien und ähnliche Untersuchungen eine wichtige Basis darstellt. Abbildung IV.5, entnommen aus [61], zeigt eine chronologische Reise durch die Schlüsselexperimente bis zur Entdeckung des Graphens durch die mikromechanische Präparationsmethode.

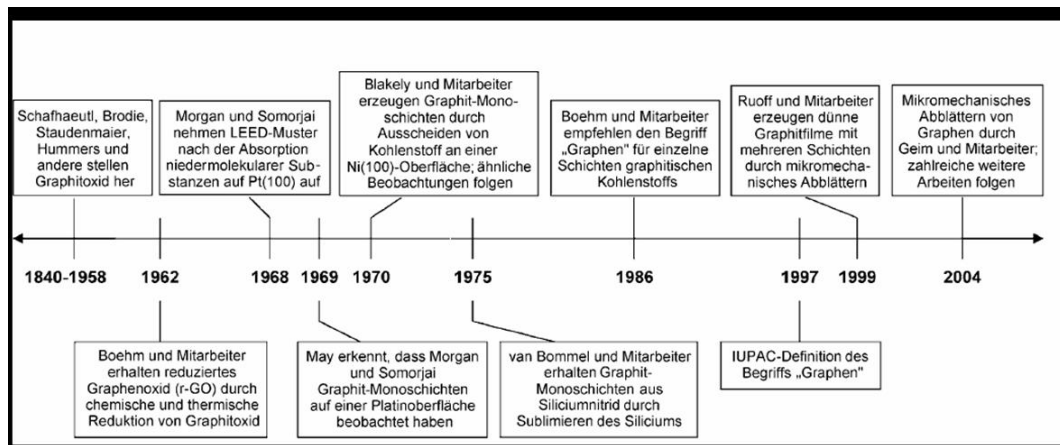


Abbildung IV.5.: Schlüsselexperimente bis zur Entdeckung und Charakterisierung des Graphens [61].

IV.2. Vom Graphit zu Graphen

Graphit ist ein geschichtetes Material, bei dem die einzelnen Schichten eine hexagonale Struktur aufweisen und gegeneinander versetzt sind (siehe Abb. IV.6). Die Gitterplätze sind mit Kohlenstoffatomen besetzt, die jeweils drei ihrer vier Valenzelektronen für die kovalenten Bindungen mit ihren Nachbarn zur Verfügung stellen, so dass sich Bindungswinkel von 120° ergeben. Diese Molekülorbitale nennt man sp^2 -Hybride, da sich die $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Wellenfunktionen mischen. Die übrigbleibenden Valenzelektronen befinden sich in p_z -Orbitalen, die sich überlappen und auf diese Weise das Leitungsband bilden. Diese sind für die delokalisierte π -Bindungswolke zwischen den Ebenen verantwortlich und verhalten sich wie ein zweidimensionales Elektronengas. Die schwächere Bindung (π -Bindung) zwischen den einzelnen Graphitschichten entsteht durch Van der Waals-Wechselwirkung (siehe Abb. IV.6). Der Schichtabstand im Volumenkris-

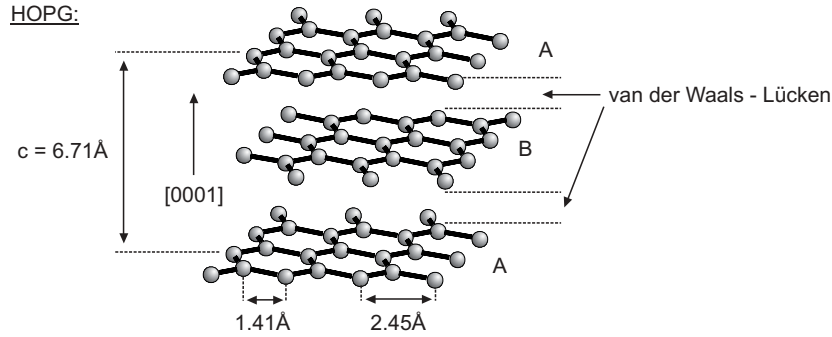


Abbildung IV.6.: Hexagonale Struktur der Graphit-Modifikation des Kohlenstoffs. Gezeigt werden die Stapelung der Kohlenstoffschichten in der Folge $ABAB \dots$ sowie die typischen Bindungsabstände [8].

tall ist $3,35 \text{ \AA}$ [167, 150]. Innerhalb einer Schicht beträgt die Bindungsenergie zwischen den Kohlenstoffatomen $4,3 \text{ eV}$. Zwischen zwei Schichten beträgt sie dagegen nur $0,07 \text{ eV}$. Daher ist es prinzipiell möglich, einzelne Schichten voneinander zu isolieren, ohne dabei die Struktur innerhalb einer Schicht zu zerstören [161, 150].

IV.2.1. Elektronische Bandstruktur von Graphen

Graphen ist ein zweidimensionaler (2D)-Atomkristall [128], der aus einer einzigen Schicht von Kohlenstoffatomen besteht. Das typische Honigwabengitter eines Graphen-Kristalls wird durch die primitiven Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt (siehe Abb. IV.7 a). Die Atome sind darin so angeordnet, dass sie ein Gitter mit einer sechseckigen, bienenwabenförmigen Struktur bilden. Betrachtet man die Translationssymmetrie des Gitters, erkennt man zwei äquivalente trigonale Untergitter A und B. Die Untergitter sind um die Bindungslänge $a = 1,41 \text{ \AA}$ gegeneinander verschoben. Die Einheitszelle hat eine zwei-atomare Basis und wird durch die Gittervektoren $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3)$ und $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{-3})$ definiert, mit einer Gitterkonstanten von $a_g = 2,45 \text{ \AA}$ und $a = 1,41 \text{ \AA}$ als Bindungslänge der Kohlenstoffatome.

Das entsprechende reziproke Gitter zeigt ebenfalls eine hexagonale Struktur (siehe Abb. IV.7 b). Die Bandstruktur von Graphen (siehe Abb. IV.8) wird mit einem Tight-Binding-Modell unter Beachtung von nächster- und übernächster-Nachbar-Wechselwirkung abgeleitet [164, 134, 18]. Die genaue Herleitung der Bandstruktur soll hier nicht gezeigt werden, ist aber unter anderem in [134] zusammengefasst. Dieses Modell berücksichtigt dabei einen elektronischen Übergang zwischen zwei Nachbarn des gleichen Gitters oder aber auch zwischen den unterschiedlichen Untergittern von A nach B. Die nötigen Energien

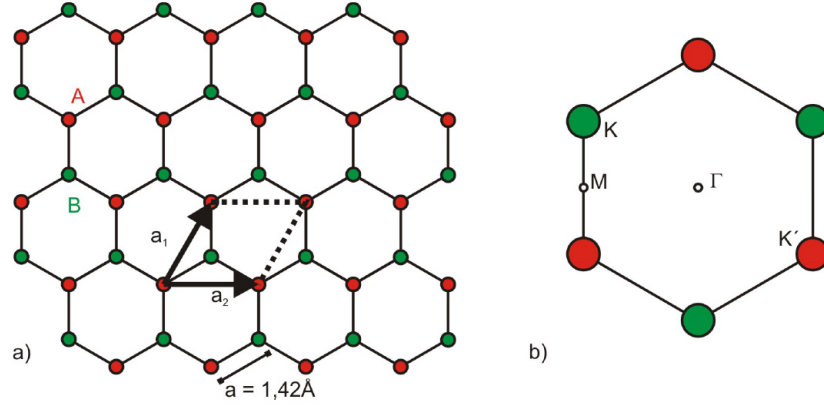


Abbildung IV.7.: Kristallstruktur von Graphen. a) Darstellung des hexagonalen Gitters, aufge-spannt durch die primitiven Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 . Da die Einheitszelle eine zweiatomare Basis hat, gibt es ein rotes A-Untergitter (zugehörige Kohlenstoffatome rot dargestellt) und ein grünes B-Untergitter (zugehörige Kohlenstoffatome grün dargestellt), diese Untergitter sind um $a = 1,41 \text{ \AA}$ gegeneinander verschoben. b) Darstellung des hexagonalen Gitters im reziproken Raum mit den Untergittern K und K' [161, 99].

für die Sprünge nennt man Hopping-Energie [75, 134]. Für die Energiedispersion ergibt sich dann:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \quad (\text{IV.1})$$

mit $f(\vec{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)$

Dabei geben die unterschiedlichen Vorzeichen die Energiedispersion der verschiedenen Bänder an ("plus" steht für das Leitungsband und "minus" bezeichnet das Valenzband). In der Abbildung IV.8 ist die nach diesem Modell berechnete Bandstruktur dargestellt [48]. Am absoluten Nullpunkt ist das untere Band genau vollbesetzt und das obere leer. Die Bänder berühren sich aber in sechs Punkten, die sich aus den sechs Ecken der Wabenstruktur ergeben. Dies führt zu einer doppel-kegelförmigen Bandstruktur. Betrachtet man den Bereich, in dem Ladungsträgertransport stattfindet (also rund um den K -Punkt) genauer, so fällt der eigentlich gravierende Unterschied zu allen anderen klassischen Halbleitern auf: Um den K -Punkt hängt die Energie sowohl von Löchern als auch von Elektronen linear vom Impuls ab [175], die Dispersionsrelation lautet:

$$E = \hbar \tilde{c} \cdot |\vec{k}| \quad (\text{IV.2})$$

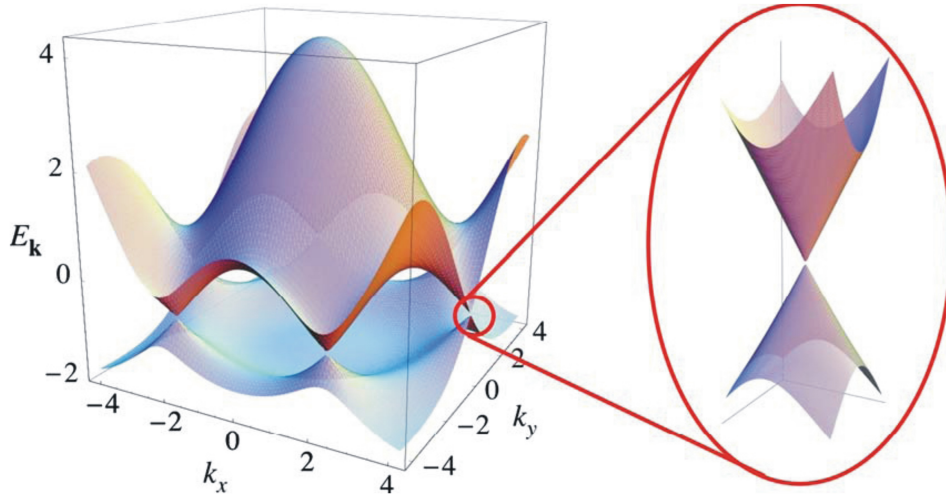


Abbildung IV.8.: Energiespektrum vom Leitungs- und Valenzband einer Graphenlage berechnet nach dem Tight-Binding-Modell. Vergrößert dargestellt ist der Bereich um den Dirac-Punkt [48].

mit \tilde{c} einer effektiven Lichtgeschwindigkeit, die der Fermigeschwindigkeit $v_F \approx 10^6$ m/s der Ladungsträger entspricht [164, 48]. Dies ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten; in fast allen anderen Festkörpern gilt für kleine Energien ein Verhältnis von $E \approx k^2$, also eine parabolische Beziehung zwischen Energie und Impuls, was bei einer konstanten Krümmung des Bandes zu einer konstanten endlichen effektiven Masse führt. Im Falle von Graphen ist die Definition der Masse aufgrund der linearen Abhängigkeit der Energie von k (IV.2.1) nicht sinnvoll. Vielmehr zeigt sich, dass die Ladungsträger des Graphens für kleine Energien formal durch die Dirac-Gleichung für masselose relativistische Teilchen beschrieben werden können [72]:

$$v_F \vec{\sigma} \Delta \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (\text{IV.3})$$

Hier bezeichnet $\vec{\sigma}$ die Pauli-Matrizen. Die Lichtgeschwindigkeit c wird durch die Fermigeschwindigkeit v_F ersetzt. Ladungsträger in der Nähe des Berührungspunktes von Leitungs- und Valenzband verhalten sich im Graphen daher wie masselose relativistische Teilchen. Sie werden auch als masselose Dirac-Fermionen und der Berührungspunkt entsprechend als Dirac-Punkt bezeichnet [161]. Die lineare Dispersion unterscheidet damit Graphen grundsätzlich von den klassischen 2D-Elektronensystemen und impliziert die verschwindende effektive Masse, was für Kristallelektronen einzigartig ist.

IV.3. Herstellung von Graphen

Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten und das rasant gestiegene Interesse an Graphen erfordern neue Techniken, um Graphen im industriellen Maßstab zu produzieren. In diesem Kapitel werden gängige Methoden der Herstellung von Graphen aufgezeigt sowie die Methode, die für die Probenherstellung im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde (mechanische Exfoliation).

Die Herstellungsmethoden können in zwei Hauptverfahren unterteilt werden.

IV.3.1. Top-down-Verfahren

Zu den Top-down-Verfahren gehören die mechanische und chemische Exfoliation. Bei der mechanischen Exfoliation wird mit Hilfe eines Klebebands die oberste Schicht von HOPG abgezogen, so dass auf dem Klebestreifen Lagen von Graphen haften bleiben. Durch mehrmaliges Zurückfalten des Klebebandes können die Mehrlagen weiter verdünnt werden. Dann wird dieser Streifen auf ein geeignetes Substrat durch Aufpressen übertragen. Hier kann ein Si-Wafer benutzt werden, welcher mit einer thermisch gewachsenen SiO_2 -Schicht überzogen ist und als Isolation zwischen den Graphenflocken und dem Substrat dient. Die Dicke der Oxidschicht spielt dabei für die dadurch entstehende Interferenzfarbe der Wafer-Oberfläche eine wichtige Rolle, wie in Kapitel IV.4 erläutert wird. Für unsere Experimente wurden fast immer 90 nm SiO_2 verwendet.

Aufgrund der schwachen Van der Waals-Bindung zwischen den einzelnen Graphitlagen (7 kJ/mol [137]) können die Graphitschichten voneinander getrennt werden. Die starke kovalente Bindung in der Schichtebene (524 kJ/mol [137]) verhindert dabei das Reißen der einzelnen Graphitflocken. Dabei entstehen neben mehrlagigem Graphen (engl.: Few Layer Graphene, FLG) auch einzelne Monolagen (engl.: Single Layer Graphene, SLG). Im Folgenden werden die entsprechenden englischen Abkürzungen verwendet. Nach der Präparation wird mit Hilfe eines optischen Mikroskops die Probenoberfläche geprüft und mit Hilfe eines Raman-Spektrometers zusätzlich die Lagenzahl bestimmt.

Abbildung IV.9 zeigt exfoliertes Graphen auf einem SiO_2/Si -Substrat. Das rechte Bild ist ein optisches Mikroskopbild und zeigt neben den Monolagen auch Mehrlagen. Zur Bestätigung der Lagenzahl wurden an der Flocke an verschiedenen Stellen per Raman-Spektroskopie Messungen durchgeführt; eine AFM Messung von der Monolage ist rechts in der Abb. IV.9 dargestellt. Die mittlere Größe der Monolagen der hergestellten Flocken beträgt einige μm bis hin zu 50 μm (eigene Experimente).

Eine weitere Methode neben der mechanischen Exfoliation ist die chemische Exfoliation

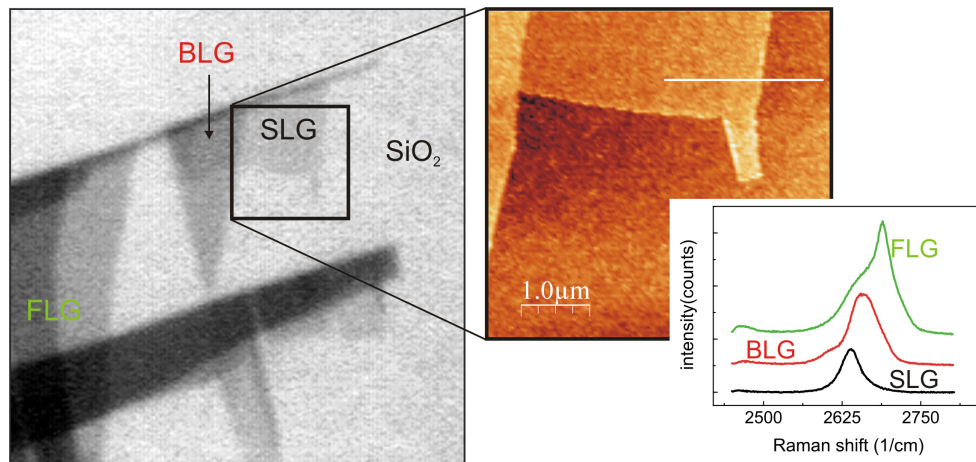


Abbildung IV.9.: Mechanisch exfoliertes Graphen auf SiO₂. Links: Ein optisches Mikroskopbild der Graphenschichten. Rechts: Eine AFM-Messung der Monolage und ein Ramanspektrum von dieser Flocke an verschiedenen Stellen, modifiziert aus [13]. Messparameter: $f_d = 250$ kHz, $V_d = 60$ mV, $V_{AS} = 1,19$ V und $R = 0,84$ Hz.

von Graphitpulver. Für dieses Verfahren sind Ultraschall und Dispersionsagenz (z.B. organische Lösungsmittel (N-Methylpyrrolidon, Detergenzien)) nötig. Diese Agenzien dringen während der Ultraschallbehandlung zwischen den Graphenschichten ein und verursachen eine Separation der Schichten. In der Veröffentlichung von KHAN et al. [89] wird über die Intensität und Dauer der Ultraschalleinwirkung berichtet. Demnach liefern kurze Behandlungen nur Multilagen, während lange Ultraschallbehandlungen kleine Graphenschichten mit hoher Defektdichte liefern. Nach der Optimierung der Exfolierungsbedingungen können auf diese Weise 1 mg/ml Graphen in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden. Abbildung IV.10 zeigt eine TEM-Messung einer chemisch exfolierten Monolage Graphen [89, 21]. Die mittlere Größe der Monolagen ist kleiner als 1 μm.

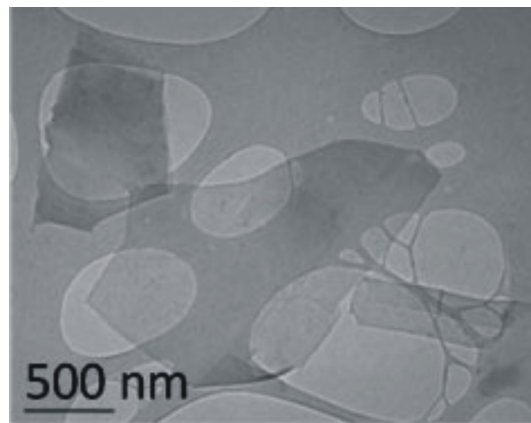


Abbildung IV.10.: TEM-Messung einer mit der chemischer Exfoliation hergestellten Graphenflocke [89].

Zu einem weiteren Top-down-Verfahren zählt die Reduktion von Graphenoxid. Ausgangsmaterial ist Graphitoxid. Zuerst kommt nach dem Verfahren von HUMMERS eine Mischung aus konzentriertem Schwefel und Salpetersäure zum Einsatz, wodurch blaues

Graphit-Hydrogensulfat entsteht [79]. Durch weitere Oxidation mittels Kaliumchlorat wird daraus dann farbloses Graphitoxid. Bei der Weiteroxidation kommt es zur Einführung sauerstoffhaltiger Epoxid-, Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen in die einzelnen Graphenlagen [21], wodurch die Bindungskräfte zwischen den Schichten gelockert werden und im Vergleich zu mechanisch exfoliertem Graphen die Leitfähigkeit um etwa ein Drittel kleiner wird. Danach wird mit Hilfe von Ultraschallbehandlung Graphitoxid in Wasser zu Graphenoxid exfoliert.

IV.3.2. Bottom-up-Verfahren

Zu den Bottom-up-Verfahren gehören epitaktisches Wachstum auf Siliziumcarbid sowie die chemische Gasphasen-Abscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition CVD). Beide Methoden verwenden eine molekulare Vorstufe als Ausgangsmaterial. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Siliziumcarbid bei 1450°C verdampft das Silizium aufgrund seines höheren Dampfdruckes. An der Oberfläche bleiben Kohlenstoffatome als Graphenschichten übrig [27, 28, 49]. Bei der zweiten Herstellungsmethode kommt kohlenstoffhaltiges Gas wie z.B. Methan oder Ethylen zum Einsatz, welches an einer Metalloberfläche (Nickel, Iridium oder Kupfer) katalytisch bei ca. 900°C zersetzt wird [92, 91, 74]. Nach dem Wachstum kann die Graphenschicht durch Auflösen des Metalls isoliert werden und auf ein beliebiges Substrat aufgetragen werden. Mit diesen beiden Herstellungsmethoden können wafergroße Schichten hergestellt werden.

IV.4. Sichtbarkeit von Graphen auf Isolatoren

Das Problem bei der Suche nach mechanisch exfoliertem Graphen liegt in einem geringen optischen Kontrast zwischen Graphen und Substrat und an der Tatsache, dass nur ein kleiner Anteil der Fläche tatsächlich mit Graphen bedeckt ist. Die Sichtbarkeit der dünneren Graphenlagen (SLG und BLG) ist vom Kontrast, der Substratfarbe und der Lichtwellenlänge abhängig. D.h. erst das Zusammenspiel von Interferenz und der an der Graphenflocke stattfindenden Lichtabsorption ermöglicht die Sichtbarkeit [32, 39]. Bei einer Substratdicke von 300 nm auf SiO_2/Si ist die Sichtbarkeit im Grünen am besten, im Vergleich zu 90 nm, wo man SLG einfach im weißen Licht sehr gut identifizieren kann. Erstmals gezeigt wurde dieser Zusammenhang von BLAKE et al. [32].

Bei der Berechnung des Kontrastwertes wurde die Probe als Schichtfolge modelliert. Das Si-Substrat ist die erste Schicht, danach kommen die Oxidschicht und das Graphen, gefolgt von einer vierten nach oben unendlich ausgedehnten Schicht (siehe Abbildung

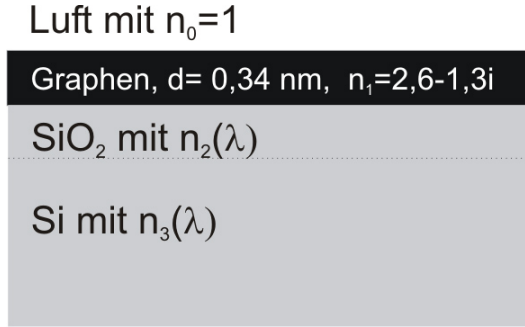


Abbildung IV.11.: Modellierung einer Gr/SiO₂/Si-Schicht nach BLAKE et al. [32].

IV.11). An den Grenzflächen (Luft zu Graphen bzw. SiO₂ zu Si) wird das Licht transmittiert bzw. reflektiert. Durch die Geometrie ergibt sich für die Intensität des reflektierten Lichts:

$$I(n_1) = \left| r_1 e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)} \right. \\ \left. \times (e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)})^{-1} \right|^2 \quad (\text{IV.4})$$

wobei

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (\text{IV.5})$$

Fresnelkonstanten und Φ_1, Φ_2 Phasenverschiebungen darstellen [32]. Der dadurch entstehende Kontrast C ist hauptsächlich von der Schichtdicke des SiO₂ und der Anzahl an Graphenlagen abhängig und lässt sich als relative Intensität zwischen der Reflexion mit Graphen $I(n_1)$ und ohne Graphen $I(n_1 = 1)$ berechnen. Abbildung IV.12 zeigt als Kontourdiagramm den Kontrast zwischen Graphen und dem Si-SiO₂-Substrat in Abhängigkeit der SiO₂-Schichtdicke und der Wellenlänge.

$$C = \frac{I(n_1 = 1) - I(n_1)}{I(n_1 = 1)} \quad (\text{IV.6})$$

Die Untersuchung von exfoliertem Graphen auf anderen Substraten eröffnet neue Möglichkeiten. Zum Beispiel können Auswirkungen, die mit dem Typ des Substrats zusammenhängen, untersucht werden. Dazu zählen die Bindungseigenschaften, die strukturelle Modifikation von Graphen [13, 11, 12], elektrische Leitfähigkeit und der Einfluss der Dotierung des Graphens [41, 43]. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Präparation von Graphen auf verschiedenen Oberflächen durchgeführt (siehe Abschnitt V.1) und Kontrastwerte ausgewertet. Im Abschnitt V.3 folgt eine detaillierte Erklärung dazu mit den entsprechenden Resultaten.

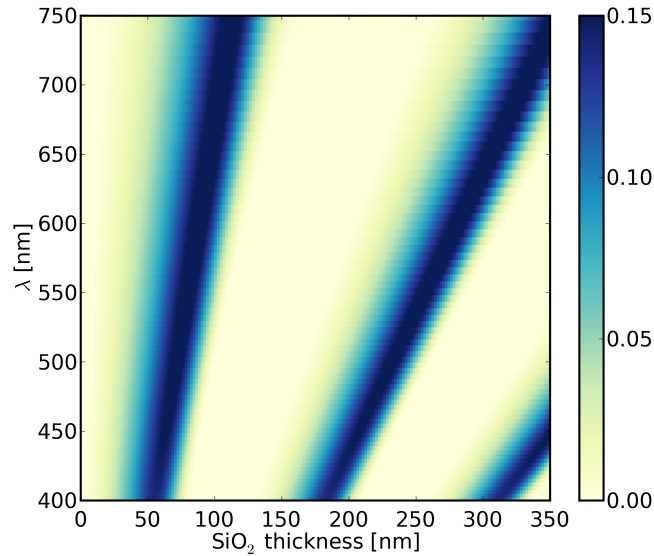


Abbildung IV.12.: Kontrast in Abhängigkeit der SiO₂-Schichtdicke und der Wellenlänge für senkrechten Lichteinfall [32].

IV.5. Strukturelle Defekte in Graphen

Graphen ist eines der vielversprechendsten Materialien in der Nanotechnologie. Die elektronischen und mechanischen Eigenschaften von Graphenproben mit hoher Perfektion des Kristallgitters sind hervorragend, aber es können auch strukturelle Defekte auftreten, die während des Wachstums oder der Präparation zustande kommen. Diese Defekte können die Reaktionsfähigkeit auf andere Strukturen erhöhen und die Adsorption von anderen Atomen erlauben und können somit die elektronische Struktur, die Leitfähigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften von Graphen beeinflussen [23]. Eine kurze Beschreibung dieser Defekte soll an dieser Stelle stattfinden.

- *Gitterdefekte:* Zu den Gitterdefekten gehören Fehlstellen (Vakanzen). Vakanzen sind unbesetzte Plätze der Kristallstruktur eines Festkörpers und führen zu Unregelmäßigkeiten im Hexagongitter, wie z.B. einfachen Fehlstellen in Form von Löchern, und sind für das Vorhandensein von ungesättigten, reaktiven Bindungen verantwortlich. Die Vakanzen werden mit V_n bezeichnet, wobei n die Anzahl der fehlenden Gitteratome darstellt. Vakanzen mit nur einem Fehlatom werden Monovakanzen (V_1) genannt. Bekannt ist auch, dass ein 2,25 MeV Protonenstrahl beim Durchdringen von mehrlagigem Graphit Monovakanzen erzeugt [159]. Benachbarte Monovakanzen sind in der Lage, innerhalb einer Graphenlage stabilere Vakanzen zu bilden. In Abb.

IV.13 ist eine Monovakanz in Graphen mittels TEM, STM und DFT-Rechnungen dargestellt [23], wobei sie in den STM-Aufnahmen als Erhebung erscheint.

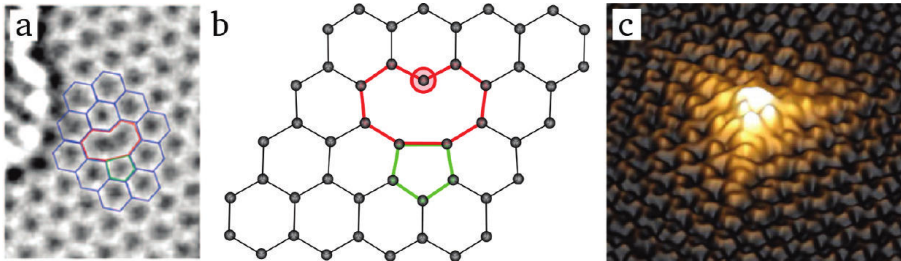


Abbildung IV.13.: Zur Verdeutlichung einer Monovakanz auf einer Monolage Graphen: a) TEM-Messung, b) DFT-Rechnungen der atomaren Struktur, c) STM-Messung: Erhöhung der lokalen Zustandsdichte [23].

Es ist intuitiv klar, dass die für solche Defekte aufgebrachte Energie hoch sein muss, weil ein unterkoordiniertes Kohlenstoffatom vorliegt [23]. Allerdings geben Berechnungen eine Fermi-Energie $E_f = 7,5$ eV [65] an, welche deutlich höher ist als die Bildungsenergie für eine Leerstelle in vielen anderen Materialien (z.B. 4,0 eV in Si [23] oder weniger als 3 eV in den meisten Metallen [111]). Die Bestrahlung mit Elektronen oder Ionen bei Raumtemperatur verursacht kontinuierliche Defekte, die schließlich zur Bildung von Löchern und zur Amorphisierung führen [51]. Das kommt nur dann vor, wenn die Elektronenenergie erheblich über der Grenzenergie liegt, die für das Herausschlagen eines Kohlenstoffatoms benötigt wird [151, 23]. Elektronenbestrahlung mit Energien um diese Grenzenergie ruft Bindungsrotationen hervor: Die streng geordnete wabenförmige Sechseck-Struktur ist dann durch eingestreute Fünf- oder Siebenecke gestört, das ansonsten flache Graphen beult sich an diesen Stellen aus.

- *Adsorbate:* Auf dem Graphen können sich Adsorbate ablagern, welche die elektrischen Eigenschaften des Graphens beeinflussen können. Adsorbate können zum einen Atome und Moleküle sein, die aus der Lagerung des Graphens an Luft resultieren. Eine Kontamination mit Wasser und Sauerstoff ist nicht zu vermeiden. Die aus der Graphenschicht ragenden π -Orbitale können kovalente Bindungen zu den Adsorbat-Atomen herstellen, welche für den elektrischen Transport verantwortlich sind. Andererseits können Adsorbate auch ganz bewusst aufgebracht werden, um die elektrischen Eigenschaften des Graphens zu manipulieren.

IV.6. Raman-Spektroskopie

Für die Identifikation und die Bestimmung der Lagenzahl ist die Raman-Spektroskopie eine schnelle und effektive Methode. Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt, welcher im Jahr 1928 von dem indischen Physiker SIR CHANDRASEKHARA VENKATA RAMAN nachgewiesen wurde. Für die Entdeckung des nach ihm benannten Effekts bekam CHANDRASEKHARA VENKATA RAMAN im Jahr 1930 den Nobel-Preis [142, 87]. In diesem Kapitel soll eine kurze Übersicht über die Raman-Spektroskopie und die Prozesse, die in Graphen eine Rolle spielen, gegeben werden.

IV.6.1. Raman-Effekt

Der Raman-Effekt wurde zuerst als Streuphänomen, das durch einen Stoßprozess zwischen einem Photon und einem Molekül stattfindet, beobachtet. Wenn ein Lichtstrahl mit der Energie $h\nu$ auf eine Probe tritt, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Der größte Teil dieser Strahlung tritt ungehindert durch die Probe hindurch. Ein geringerer Teil der Strahlung wird an den Molekülen abgelenkt und in alle Raumrichtungen gestreut. Als Rayleigh-Streuung wird die elektromagnetische Strahlung bezeichnet, die elastisch ohne Energieverlust gestreut wird und deren Frequenz ν_R der Anregungswellenlänge ν entspricht. Eine inelastische Wechselwirkung der anregenden Strahlung mit den Molekülen wird als Raman-Streuung bezeichnet. Diese setzt sich zusammen aus Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Die Art der Streuung hängt davon ab, ob sich das Molekül vor der Photonenabsorption im Grund- oder in einem angeregten Zustand befindet. Wie in Abbildung IV.14 dargestellt, stehen die Änderungen der Energie des Streulichts gegenüber der Anregungswellenlänge und dem Energiezustand der Moleküle nach dem inelastischen Stoß in engem Zusammenhang. Als virtueller Zustand wird der Energiezustand bezeichnet, in dem sich das System (Molekül und Photon) befindet [58].

Bei der Stokes-Streuung besitzen die Moleküle nach dem inelastischen Stoß eine höhere Schwingungsenergie $\Delta E_M > 0$, da die Moleküle die Energie des eingestrahlichten Lichts aufnehmen und somit in einen angeregten Schwingungszustand übergehen. Das Streulicht ist hierbei energieärmer ($\nu_{Stokes} < \nu$). Die Streustrahlung befindet sich demnach bei größeren Wellenlängen (kleineren Frequenzen) als die Rayleigh-Linie.

Bei der Rayleigh-Linie handelt es sich um einen elastischen Stoß zwischen einem Molekül und eingestrahltem Licht, sie weist im Spektrum dieselbe Frequenz wie das eingestrahlte Licht auf ($\nu_R = \nu$). Bei dieser Streuung wird also keine Energie an das Molekül abgegeben, d.h. für die Energieänderung eines Moleküls gilt dann: $\Delta E_M = 0$. Dies ist der

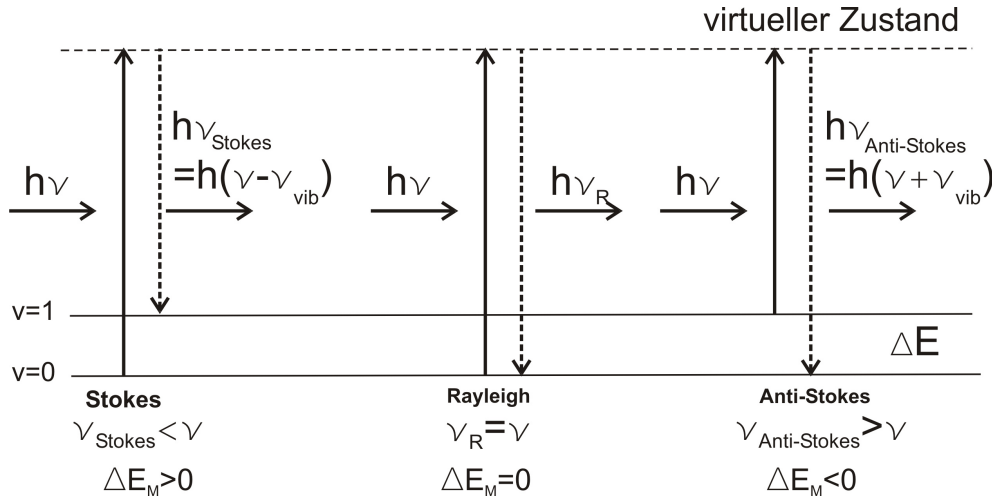


Abbildung IV.14.: Energieschema der Rayleigh- und Raman-Streuung. Dabei ist ν Frequenz des eingestrahnten Lichts. Modifiziert aus [58].

wahrscheinlichste Prozess und die dazu gehörige Linie ist im Raman-Spektrum sehr intensiv.

Die Anti-Stokes-Linien entstehen, wenn sich ein Molekül schon in einem angeregten Schwingungszustand befindet. Nach dem Stoß können die Moleküle ihre Schwingungsenergie an die Anregungsstrahlung abgeben und selbst in ein niedrigeres Energieniveau übergehen ($\Delta E_M < 0$). Hierbei ist das Streulicht energiereicher $\nu_{\text{Anti-Stokes}} > \nu$ und befindet sich bei kleineren Frequenzen als die Rayleigh-Linie. Diese Übergänge sind selten, da sich nur wenige Moleküle bei Raumtemperatur im angeregten Zustand befinden.

Die in einem für jede Substanz charakteristischen im Raman-Spektrum angegebenen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Standardbereich 50 bis 3500 cm^{-1}) beschreiben die Frequenz- oder Wellenzahl-Verschiebung (Ramanshift) der Stokes- und Anti-Stokes-Linien relativ zur Rayleigh-Linie. Es gilt:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{IV.7})$$

IV.6.2. Raman-Spektrum von Graphen

Die Tatsache, dass zur Identifikation der Lagenzahl von Graphen und der kristallinen Qualität auf verschiedenen Oberflächen ein Raman-Spektrum nötig ist [112], wurde schon mehrmals betont. Graphen ist ein nichtpolarer Kristall. Deswegen wird die Raman-Streuung mit einhergehender elektronischer Anregung beobachtet [25].

Ein typisches Spektrum von Monolagen-Graphen auf einer SiO_2/Si -Oberfläche ist in der

Abbildung IV.15 dargestellt; dieses Spektrum wurde mit einem Laser bei einer Wellenlänge von 514,5 nm ($E_{\text{Laser}}=2,41$ eV) aufgenommen. Es sind drei Banden erkennbar; anhand dieser Banden soll anschaulich erklärt werden, wie diese zustande kommen.

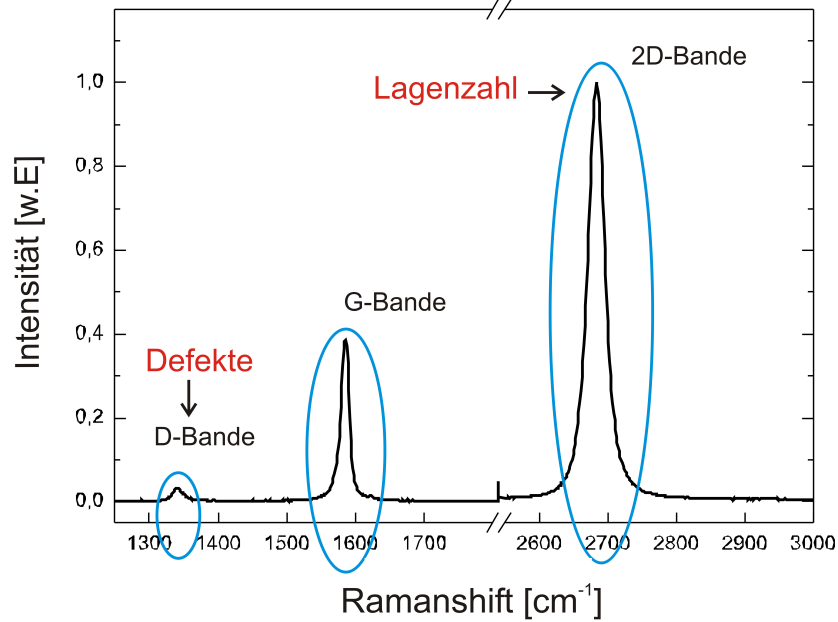


Abbildung IV.15.: Raman-Spektrum einer SLG auf einer SiO_2/Si -Oberfläche nach der Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen (durch die Defekte erzeugt werden).

- Die erste sichtbare Bande ist bei $D \approx 1350 \text{ cm}^{-1}$, welche durch Streuung an Defekten oder auch durch den Einfluss der Graphenkanten entstehen kann [112, 40]. Nach der Anregung mit Laserlicht entsteht ein Elektron-Loch-Paar, dabei findet eine Streuung des Elektrons an der Gitterschwingung und dem Kristallgitterdefekt statt. Die Streuung am Defekt ist dabei elastisch. Beim ersten Stoßprozess erfolgt eine Impulsänderung mit dem Wellenvektor \vec{q} . Weil für die Rekombination des Elektron-Loch-Paares notwendig ist, dass das Elektron wieder seinen ursprünglichen Impuls hat, muss der zweite Stoßpartner gerade den Impulsvektor $-\vec{q}$ liefern. Dieser Streuprozess ist in Abb. IV.16 dargestellt [117]. Man spricht deshalb auch von einem einphononischen Prozess 2. Ordnung. Je mehr Defekte im Graphen sind, desto höher ist die Intensität dieser Bande.
- Die zweite Bande ist die G-Bande bei $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$, welche charakteristisch ist für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Hier liegt eine einfache Resonanz vor, es handelt sich um einen einphononischen Prozess 1. Ordnung (s. Abb. IV.16 (B)).

- Die dritte Bande ist die 2D oder auch G'-Bande, diese liegt bei 2700 cm^{-1} und hat ihren Ursprung in einem „double resonance“ Raman-Prozess, an dem zwei Phononen und elektronische Zustände nahe zwei nicht äquivalenten K -Punkten in der ersten Brillouin-Zone beteiligt sind. Hierbei kann das Elektron entweder an zwei Phononen streuen und danach wieder mit seinem freien Defektelektron (Loch) rekombinieren (s. Abb. IV.16 (C₁)) oder es findet ein Prozess der vollständigen Resonanz statt (s. Abb. IV.16 (C₂)).

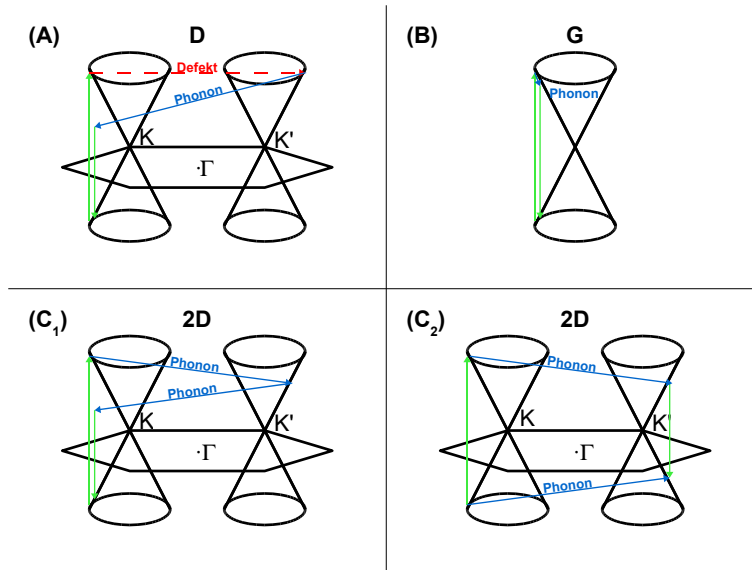


Abbildung IV.16.: Zur Erklärung der Ramanpeaks in Graphen: Schematische Darstellung der Streuprozesse; die elektronischen Anregungen/Rekombinationen sind grün dargestellt. (A) 1-phononischer Prozess 2.Ordnung (B) 1-phononischer Prozess 1.Ordnung, (C) 2-phononischer Prozess 2.Ordnung mit (C₁) Doppelresonanz und (C₂) vollständiger Resonanz [117].

V. Experimentelle Methoden

V.1. Präparation von Graphen auf verschiedenen Substraten

In diesem Kapitel werden im Wesentlichen die Schlüsselergebnisse aus den eigenen Publikationen [13, 11, 41] bezüglich der Herstellung und des Nachweises von Graphenschichten auf verschiedenen Substratmaterialien präsentiert. Die Herstellung von Graphen erfolgt mithilfe der mechanischen Exfoliationstechnik (Details im Abschnitt IV.3). Diese Technik ist einfach und kostengünstig zu realisieren. Die Exfoliationstechnik stellt einen wichtigen Teil dieser Arbeit dar, da das eigentliche Ziel die Modifikation durch SHI von Graphen auf verschiedenen Substraten ist. Wie in den eigenen Publikationen [11, 12] bereits berichtet worden ist, entstehen unter Bestrahlung Faltungsmuster auf Graphen, die je nach Ionen-Einfallswinkel unterschiedliche Formen und Größen besitzen können. Welcher Mechanismus hier greift, um die Faltungen im Graphen auszulösen, ist bisher nicht klar. Daher wird im Abschnitt V.1.3 über eine spezielle Präparation berichtet, die mittels einer neuen Methodik die Herstellung von frei hängendem Graphen über maßgeschneiderten Ätzgruben in MICA ermöglicht. Damit soll im letzten Kapitel gezeigt werden, ob Faltungseffekte auf einer teilweise frei hängenden Monolage möglich sind oder nicht.

Die Anforderungen an eine Graphenlage sind oft mit der entsprechenden Anwendung bzw. mit dem geplanten Experiment verknüpft. So wünscht man sich z.B. bei den Kontaktmessungen auf Graphen möglichst isolierte und adsorbatfreie Bereiche aus SLG, um eindeutige Signale zu erzielen. Für Bestrahlungsversuche ist es wichtig, möglichst großflächige Schichten zu präparieren, da die ioneninduzierten Strukturen auf Graphen, abhängig vom Bestrahlungswinkel, jeweils Längen von bis zu 1 μm erreichen können. Dabei dürfen auch Bereiche aus SLG, BLG und FLG bestehen, um die Modifikationen in Abhängigkeit der Lagenanzahl zu beobachten. Bei der Präparation von frei hängendem SLG ist die Abstimmung zwischen Grubengröße im Substrat und dem Durchhang des SLG sehr wichtig. Allerdings können die Graphenschichten nicht immer wunschgemäß präpariert werden, da die Präparationstechnik manuell durchgeführt wird, einige Erfahrung erfordert und die Flocken zufällig verteilt sind. Ein Problem bei der Präparation von Gra-

phen besteht darin, eine atomare Lage Graphen auf einer Substratoberfläche einwandfrei zu identifizieren. Die meisten Versuche in der *Graphene Community* werden wegen der Sichtbarkeit auf amorphem SiO_2 durchgeführt. Eine mögliche Lösung wird ausführlich in Abschnitt V.4 vorgestellt. Die Publikation über die Untersuchung wurde zum *Highlight des Jahres 2009* bei Nanotechnology gewählt [13].

MIKHAILOV et al. haben festgestellt, dass die Eigenschaften von Graphen stark durch das Substrat beeinflusst werden [119]. Um dies näher zu untersuchen, wurden verschiedene Substrate ausgewählt, wie z.B. einige aus der Gruppe der ionischen Kristalle, sauerstoffhaltige Kristalle, Glimmer und auch eine leitfähige Goldprobe. Die meisten dieser Substrate sind bereits aus Kapitel III bekannt. Dort wurden die morphologischen Änderungen auf der Substratoberfläche infolge der SHI-Bestrahlung präsentiert.

Die Präparation für alle Substrate in dieser Arbeit wurde ausschließlich mittels mechanischer Exfoliation durchgeführt. Dieses Standardverfahren wurde bereits ausführlich im letzten Kapitel IV.3 vorgestellt. Die zur Exfoliation verwendeten Graphitproben HOPG (ZYG) wurden von der Firma Mateck GmbH aus Jülich geliefert. Die Schichtverdünnung wurde mit einem handelsüblichen Klebeband von Tesa durchgeführt. Aufgrund möglicher Verunreinigungen wurde vor jeder Exfoliation die oberste Graphitschicht abgetragen und nicht für die weitere Exfoliation verwendet.

V.1.1. Isolatoren: Einkristalle

In diesem Abschnitt wird das Aufbringen von Graphen auf Isolator-Oberflächen exemplarisch an SrTiO_3 vorgestellt. SrTiO_3 eignet sich prinzipiell sehr gut für eine Graphenpräparation, da es an Luft sehr stabil ist und nicht oxidiert. So können z.B. die Stufenkanten auf einer SrTiO_3 -Oberfläche problemlos während einer AFM-Messung identifiziert werden. Die meisten Materialeigenschaften (elektronische Struktur, Bandstruktur) sind aus früheren Studien bekannt, so auch die morphologischen Änderungen nach SHI-Bestrahlung mit einigen zehn MeV [6, 7].

Abbildung V.1 (links) zeigt eine AFM-Topographie von einer SLG-Flocke mit einer Gesamtlänge von 20 μm . Zwischendurch treten auch Bereiche mit Bilagen auf, die größtenteils durch den Exfoliationsprozess aufgefaltet werden. Denkbar ist auch, dass die AFM-Spitze beim Rastern der Schicht insbesondere an Übergangsstellen Schichtbereiche auf- oder zuklappt. Im mittleren Bild ist eine Monolage Graphen zu erkennen, die wie ein hauchdünner Schleier auf dem Substrat liegt und an vier kleinen Stellen zurückgefaltet ist. Die gesamte Schicht scheint völlig frei von Kleberesten oder Adsorbaten zu sein. Die

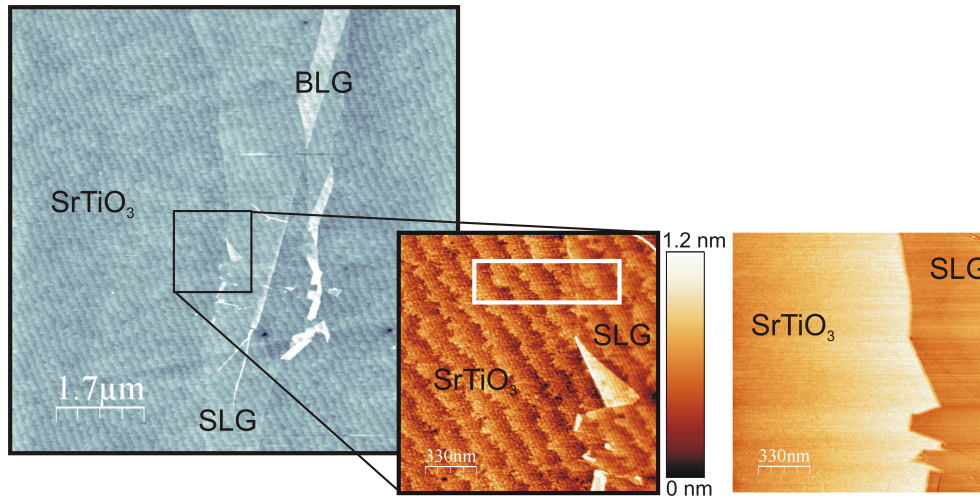


Abbildung V.1.: Links: Topographie von exfolierten Graphenschichten auf SrTiO_3 . Die Höhenskala reicht von 0.0 nm (dunkelgrau) bis maximal 1,5 nm (weiß). Mitte: Vergrößerung der schwarz umrandeten Stelle im linken Bild. Die typischen Stufenkanten vom Substrat sind gut unterhalb der Monolage erkennbar. Rechts: Das Phasenbild von der mittleren Topographie liefert wichtige Hinweise auf die genaue Lage und Größe der Graphenschichten. Messparameter: $f_d = 250$ kHz, $V_d = 60$ mV, $V_{AS} = 1,19$ V und $R = 1$ Hz.

typischen SrTiO_3 -Stufenkanten sind auch noch gut unterhalb der Monolage zu erkennen. Das rechte Bild in Abbildung V.1 ist ein Phasenbild der mittleren Topographie. Es zeigt einen deutlichen Unterschied im Phasenkontrast. Während die Monolage einheitlich dunkler erscheint, ist alles, was zum Substrat gehört, heller. Das Phasenbild liefert häufig wichtige Informationen über Form und Lage der Schichten.

Auffallend ist hierbei, dass die SLG an einigen Kanten leicht angehoben erscheint. Eine einfache aber mögliche Erklärung könnte die Abschwächung der attraktiven Wechselwirkung zwischen SLG und Substrat sein, welche durch die AFM-Spitze verursacht wird. Für die Höhe einer Graphenmonolage wird der Abstand der Basalebenen des Graphits $\Delta z^{\text{Graphit}} \approx 3,354$ Å genommen. Intuitiv würde man für die Bestimmung der SLG-Schichtdicke ein Linienprofil über einen Bereich mit und ohne SLG ziehen. Wie zu Beginn kurz erwähnt, würde dieses Vorgehen aber fast immer eine deutlich höhere Dicke als die nominelle Schichtdicke von 3,35 Å aufweisen. Daher wurde ein Höhenhistogramm über den Bereich im weißen Rechteck (Abb. V.1 das mittl. Bild) bestimmt. Die Analyse liefert eine Höhendifferenz von (4 ± 1) Å zwischen dem Substrat und der Lage (siehe Abbildung

V.2). Der angegebene Fehler resultiert aus der Halbwertsbreite der blauen Gaußkurve, welche der SLG zugeordnet wird.

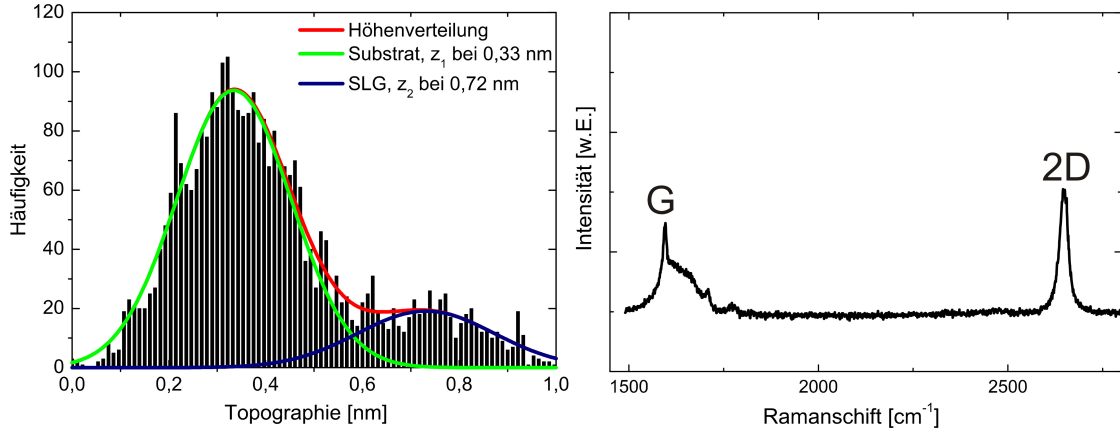


Abbildung V.2.: Links: Höhenhistogramm aus dem Bereich aus dem weißen Kästchen in Abbildung V.1, aus dem sich der Wert von $\Delta z = 3,9 \text{ \AA}$ für die SLG auf SrTiO_3 ergibt. Rechts: Typisches Raman-Spektrum von Graphen auf SrTiO_3 .

Ein Raman-Spektrum von Graphen auf SrTiO_3 ist in Abbildung V.2 dargestellt. Es stammt aus dem gleichen Bereich wie das Höhenhistogramm und zeigt den G-Peak bei $1593,4 \text{ cm}^{-1}$ und 2D-Peak bei $2689,2 \text{ cm}^{-1}$. Der G-Peak wird von der Streckschwingung der Kohlenstoffatome in der Ebene erzeugt und ist sowohl im Spektrum von Graphen als auch im Graphit an derselben Stelle zu beobachten. In der Literatur wird der 2D-Mode auch als G'-Bande bezeichnet. Er hat seinen Ursprung in einem Doppelresonanz-Prozess (nähere Informationen siehe IV.6) Bei diesem Prozess sind zwei Phononen und elektronische Zustände nahe zwei nicht äquivalenten K -Punkten in der ersten Brillouin-Zone beteiligt. Die Form und die Breite des 2D-Peaks dienen zur eindeutigen Identifizierung der Anzahl von Monolagen und weist im Graphen eine lagenzahlabhängige Dispersion auf. Die Abwesenheit des D-Peaks ist ein Hinweis darauf, dass es sich um defektfreie SLG handelt (diese liegt bei 1350 cm^{-1} und ist hier nicht zu sehen). Die Unterschiede in der Form und spektralen Position sowie in den Intensitätsverhältnissen der Peaks 2D und D-Peak liefern außerdem Informationen über die Graphen-Dotierung [40].

Die Graphenkanten verlaufen gerade und die Graphenecken weisen aufgrund der hexagonalen Struktur Winkel auf, die ein Vielfaches von 30° sind (siehe Abb. V.3). Aus der Abbildung V.3 a) (entnommen aus [72]) und der eigenen AFM Messung V.3 c) wird ersichtlich, dass die Kanten entweder parallel zueinander liegen oder einen Winkel von 30° (bzw. ein Vielfaches von 30°) einschließen. Auf atomarer Skala treten zwei verschiedene Randarten bevorzugt auf, die gezackten (engl.: zigzag) und die gestaffelten Ränder

(engl.: armchair). Sie wirken sich unterschiedlich auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen aus. Der Grund dafür ist, dass die zigzag-Ränder nur durch Atome eines Typs terminiert sind, armchair-Ränder jedoch durch Atome aus beiden Untergittern. Bei der Graphenpräparation treten beide Kantengeometrien bevorzugt auf [72].

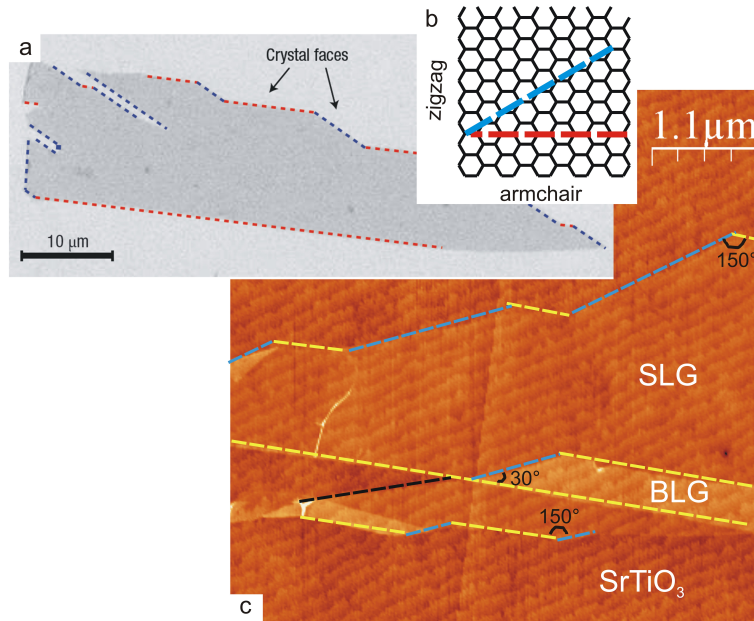


Abbildung V.3.: AFM-Messungen: a) entnommen aus [72], c) bevorzugte Graphenkanten: Ein typisches Verhalten von Graphen. Die Ränder schließen einen Winkel von 30° oder ein Vielfaches davon ein, b) zwei verschiedene Randarten auf atomarer Skala.

V.1.2. Leitfähige Oberflächen: Gold

In diesem Abschnitt wird demonstriert, wie die mechanische Exfoliation auch auf ein leitfähiges Substrat angewendet werden kann. Leitfähige Materialien zeigen im Allgemeinen keine bleibende Oberflächenmodifikation nach der Bestrahlung mit SHI, da die Anregung der Elektronen räumlich verteilt wird, bevor es überhaupt zu einem Transfer von Energie in das Gittersystem kommen kann (wie im Abschnitt II.2 schon erläutert wurde). Die Präparation von Graphen auf leitfähigen Oberflächen soll an dieser Stelle dazu dienen, die Rolle der SHI-induzierten Graphenmodifikation besser zu verstehen.

Als Substratmaterial wurden dazu Gold-Proben von der Firma Arrandé aus Werther verwendet. Das sind Glas-Oberflächen, die mit Gold bedampft wurden. Die Schichtdicke des Goldfilms beträgt ca. 250 nm \pm 50 nm. Ein entscheidender Nachteil einer solchen Probe ist, dass sie eine sehr hohe Rauigkeit der Oberfläche aufweist. Die dabei auftreten-

den typischen blumenkohlformigen Strukturen sind bis zu 15 nm hoch (siehe Abbildung V.4). Dies macht eine Untersuchung schwierig.

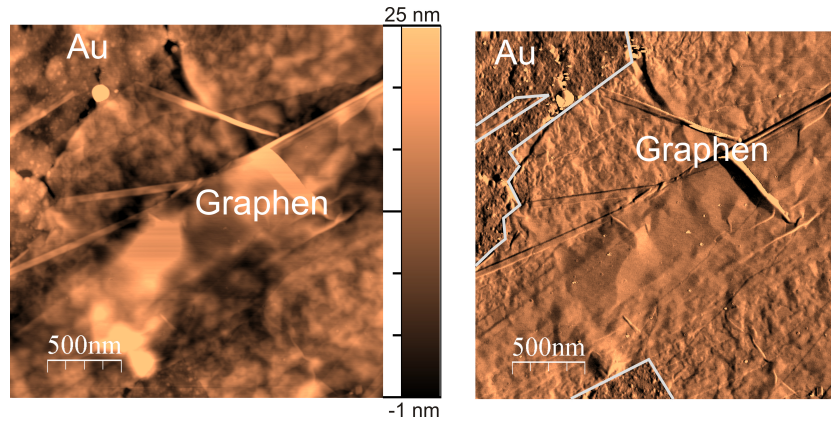


Abbildung V.4.: Links: Topographie einer Graphen/Au-Oberfläche, Grenzübergang zwischen Substrat und Graphen ist nicht eindeutig. Rechts: Das Phasenbild zeigt hier den Grenzübergang eindeutig. Messparameter: $f_d = 299$ kHz, $V_d = 60$ mV, $V_{AS} = 1,19$ V und $R = 0,5$ Hz.

Die AFM-Messungen an den graphitähnlichen Strukturen oder an den Ausläufern der FLG zeigen dünne Graphenlagen, aber eine Identifizierung ist sehr schwierig. Hierfür gibt es zwei Gründe. Zum einen ist Gold sehr weich und wird in seiner Oberflächenstruktur sehr stark durch die Präparation beansprucht, zum anderen beeinflusst die hohe Rauigkeit jede Art der Höhenanalyse. Die Topographie einer Gr/Au-Oberfläche ist in Abb. V.4 dargestellt. Erst das Phasenbild (rechts) gibt einen Hinweis darauf, wo auf dem Substrat Graphen aufliegt. Da eine eindeutige Identifikation von Graphenlagen mit Hilfe von AFM nicht möglich ist, sollte man sich diese Stellen mit Raman-Spektroskopie ansehen.

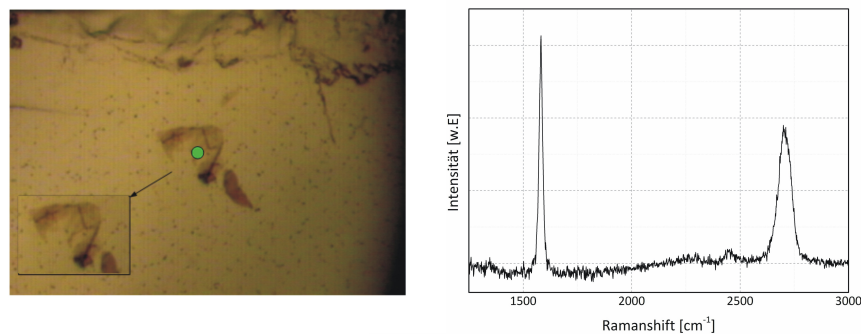


Abbildung V.5.: Links: Opt. Mikroskopbild einer Graphenlage; gesamte Bildlänge $\hat{=}$ $50 \mu\text{m}$, Rechts: Raman-Spektrum einer Graphenlage auf Au.

Das Raman-Spektrum in Abbildung V.5 zeigt das Vorhandensein von Graphen. Das Spektrum zeigt die G-Mode bei ca. 1550 cm^{-1} . Im Vergleich zu den Gr/Substrat-Proben aus Abschnitt V.2 ist die Position der G-Mode um ca. $50\text{-}60\text{ nm}^{-1}$ verschoben. Sowohl die Raman-Verschiebung $\tilde{\nu}_G$, als auch die Linienbreite der G-Mode kann aufgrund einer unterschiedlichen Dotierungsrate von Graphen etwas variieren. Die 2D-Mode befindet sich bei ca. 2680 cm^{-1} und weist eine größere Halbwertsbreite als bei den Gr/Substraten in Abschnitt V.2 auf. Das Spektrum hat einen verrauschten Untergrund. Daher ist die Unterscheidung, ob es sich hier um eine BLG oder aber auch FLG handelt, schwierig.

V.1.3. Geätztes Mica

Ziel dieser Präparationsmethode ist es, zum Verständnis der Modifikation von teilweise freihängenden großflächigen SLG-Lagen beizutragen, um herauszufinden, welche Rolle die ionen-induzierten Defekte im Substrat bei der Defektbildung in Graphen spielen. Glimmer (Muskovit) oder Mica hat eine hydrophile, harte, kaum polarisierbare aber ionische Oberfläche. Seine Kristallstruktur ist eine Sequenz von negativ geladenen, zweidimensionalen Silikatschichten, die durch Kaliumkationen zusammengehalten werden. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien zwischen der ionischen Zwischenschicht und den kovalent gebundenen Silikateinheiten kann Mica in Schichten gespalten werden. Glimmer zeigt ein Quellvermögen, d.h. Wasser oder polare Lösungsmittel können zwischen die Schichten interkalieren. Der Mechanismus beim Ätzen von Kernspuren wird im nächsten Abschnitt kurz erläutert, danach folgt die Beschreibung der Präparation von Graphen auf diesen geätzten Mica-Oberflächen.

Erzeugung von Kanälen durch Ätzen der Mica-Oberflächen

Für unsere Experimente wurden mit Ta-Ionen (bei einer kinetischen Energie von 2 GeV , was einem Energieverlust von 22 keV/nm entspricht) an der GSI in Darmstadt bestrahlte Glimmer-Folien genommen. In vielen Materialien, auch in Mica [122], sind Ionenspuren aufgrund der Strukturveränderungen leichter angreifbar als der ungeschädigte Bereich. Die älteste Methode besteht darin, die ionen-induzierten Spuren durch Ätzen mit einem geeigneten Mittel zu vergrößern. D.h. aus den Ionenspuren entstehen nach dem Ätzen (in unserem Experiment mit 40% HF) Kanäle. Dies geschieht in der Regel durch Ätzen mit einem auf das Material abgestimmten Ätzmittel (z.B. konzentrierte Natronlauge für Polymere, Flusssäure für Gläser und Glimmer). Das jeweilige Ätzmittel greift mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten die Oberfläche bzw. die latenten Spuren an. Wenn die Ätzgeschwindigkeit V_T für die latente Spuren größer ist als die Geschwindigkeit V_B für die restliche Oberfläche, lassen sich die latenten Kernspuren ätzen. Das Ätzmit-

tel kriecht dann durch Kapillarkräfte beschleunigt in die Ätzlöcher hinein, welche sich entlang der latenten Spuren bilden. Ist das gesamte vorgeschädigte Volumen aufgelöst, so gilt für die gesamte Oberfläche die konstante Ätzrate V_B [70]. Deswegen werden die Ätzlöcher nicht mehr tiefer sondern nur noch breiter, da das Ätzmittel auch die Wände der entstandenen Hohlräume mit V_B abträgt. Abbildung V.6 zeigt das Fortschreiten des Ätzprozesses für eine latente Spur. In ihren Modellrechnungen zeigen MEMBREY et al., dass die Ätzgeschwindigkeit V_T nicht konstant ist, sondern als Funktion des Energieverlustes dE/dX angenommen werden muss [118]. Wichtig sind dabei die Konzentration der Ätzlösung, die Ätzdauer, die Geometrie und die Größe der Poren. Geätzte Ionenspuren zeigen zylindrische oder konische Kanäle [122]. D.h. durch die Anzahl von Ionenspuren pro Fläche können z.B. maßgeschneiderte Filter hergestellt werden.

Bei den Mica-Folien wurde für die Bestrahlung mit Ta-Ionen ($E_{Kin} = 2$ GeV) eine Fluenz von 10^8 und 10^9 cm^{-2} gewählt, um große Abstände zwischen den Poren zu vermeiden. Nach dem Ätzen konnte der Übergang zwischen bestrahlter und nicht bestrahlter Oberfläche mittels eines optischen Mikroskops sehr gut gesehen werden, da die Glimmerfolien (mit einem Durchmesser von 30 mm) für die Bestrahlung in einem Probenhalter befestigt wurden, welcher die Folie ungefähr 2-3 mm vom Rand bedeckt. Also durfte an den nicht bestrahlten Regionen auch kein Ätzprozess stattfinden. Die Folien sind 20 μm dick, d.h. die Ioneneindringtiefe der Ta-Ionen (82 μm ausgewertet mit [177]) reicht aus, um durchgehende Kanäle zu erzeugen. Dies bestätigt auch eine AFM-Messung, die in Abb. V.7 zu sehen ist. Die Probe wurde 11 min in HF geätzt. Bei derselben Probe wurden nach dem Ätzen auf der Vorder- und Rückseite AFM-Messungen durchgeführt und auf beiden Seiten Ätzgruben festgestellt.

Zuerst wurde das Ätzverfahren nach [57] benutzt, um die Folien zu ätzen. Allerdings wurde festgestellt, dass kurze Ätzzeiten (bis zu 4 min) für unser Vorhaben nicht ausreichen, weil die Ätzgruben zu klein sind, da die Motivation darin liegt, freihängende und

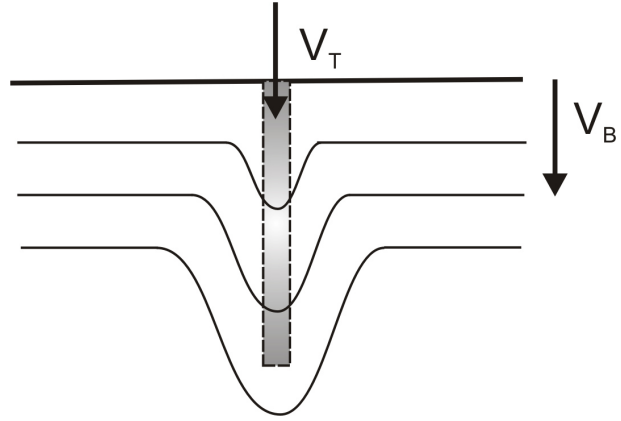


Abbildung V.6.: Fortschreiten des Ätzprozesses bei der Entwicklung von latenten Spuren. Der grau markierte Bereich (das Volumen der latenten Spur) wird mit V_T abgetragen, der Rest der Oberfläche wird mit der geringeren Geschwindigkeit V_B geätzt. Nach [156] illustriert.

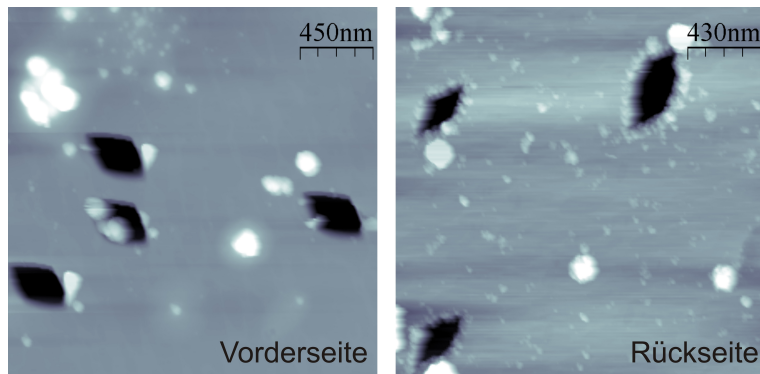


Abbildung V.7.: Geätzte Mica-Folie zeigt durchgehende Kanäle. Topographien von der geätzten Oberfläche (links) und der unteren Seite (rechts) bestätigen dies. Beide Seiten zeigen typische Ätzgruben nach dem Ätzen. Der Kontrast wurde hier soweit geändert, bis die Kanäle gut sichtbar wurden.

großflächige SLG Schichten zu bestrahlen. Daher mussten erst die idealen Parameter (Ätzzeiten und größere Ätzgruben) mit Hilfe von verschiedenen Experimenten bestimmt werden. Deswegen wurden die Ätzzeiten bis zu 14 min verlängert. Bei Ätzzeiten > 14 min konnten mit den Proben keine Experimente mehr durchgeführt werden, da sie auseinanderfielen. Abb. V.8 zeigt Ätzgruben auf Mica-Folien mit unterschiedlichen Ätzzeiten. Eine deutliche Zunahme der Grubenfläche in Abhängigkeit von der Ätzzeit wird beobachtet.

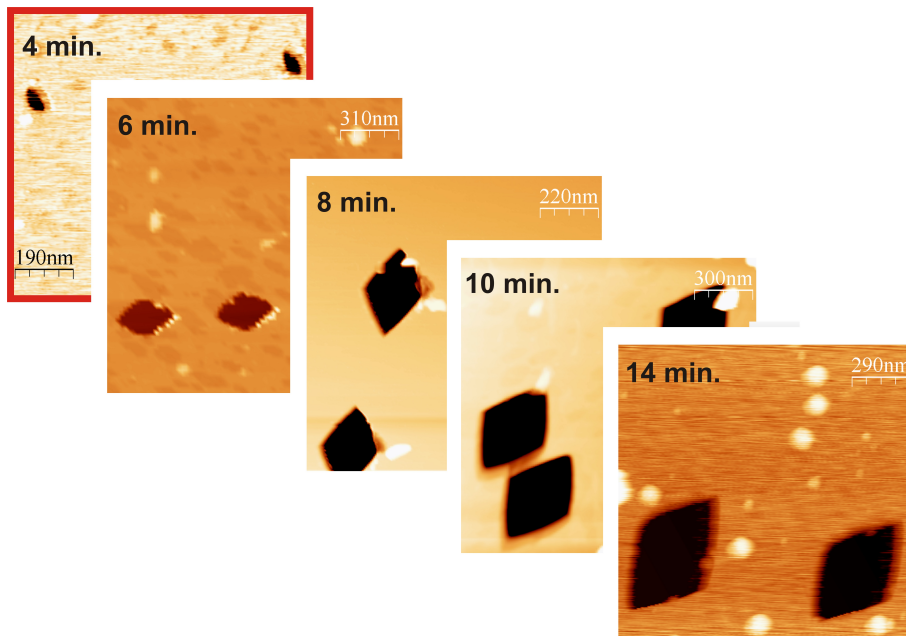


Abbildung V.8.: AFM-Messungen von Mica-Oberflächen nach dem Ätzen. Dargestellt werden nur Teilausschnitte der Messungen, um die deutliche Zunahme der Grubenfläche in Abhängigkeit von der Ätzzeit zu zeigen.

Eine Analyse der Grubenflächen mit der WSXM Software [177], zeigt einen linearen Verlauf des Grubenflächenzuwachses mit der Ätzdauer. Für die Auswertung wurden Strukturen ab einer bestimmten Höhe unsichtbar zugedeckt ("überflutet"). Bei jeder einzelnen Grube wurde dann manuell nach diesem Verfahren die Fläche ausgewertet, anschließend die Standardabweichung ermittelt und in der Abb. V.9 dargestellt.

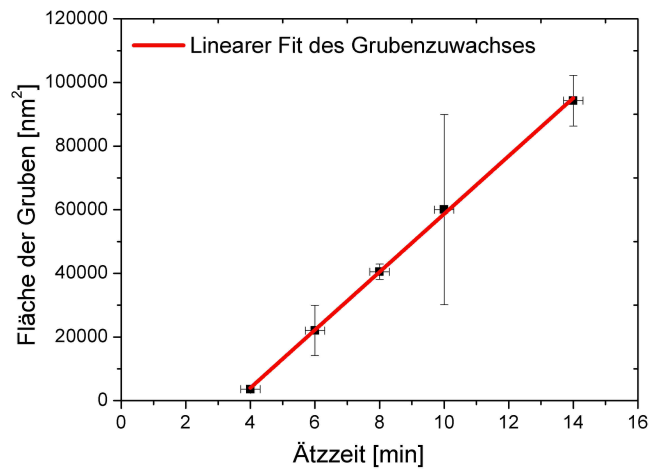


Abbildung V.9.: Die Analyse der Ätzgrubenflächen in Abhängigkeit von der Ätzdauer zeigt eine lineare Abhängigkeit des Flächenzuwachses.

Präparation von Graphen auf geätzten Mica-Oberflächen

Für die Präparation wurden aufgrund der Größe der Ätzgruben die Ätzzeiten 8 min und 10 min gewählt, dann wurde exfoliert. Abbildung V.10 zeigt eine Graphenlage, bestehend aus SLG und FLG auf einer derart vorstrukturierten Mica-Oberfläche. Zu sehen ist nur ein Teilausschnitt aus einer $40 \mu\text{m}^2$ großen Flocke. Die Ätzgruben sind auch unter SLG deutlich zu sehen. Ein Linienprofil an dieser Stelle zeigt, wie sich Graphen in die Ätzgrube um 1,5 bis 2,5 nm hineinhängt oder hineingedrückt wird. An einigen Stellen werden Höhen von $\Delta z = 3,5 \text{ \AA}$ bis zu $\Delta z = 6 \text{ \AA}$ ausgewertet. XU et al. geben in ihrer Veröffentlichung für die SLG-Höhe $\Delta z = 4 \text{ \AA}$ an [170] und zeigen, dass die Höhe abhängig von den Scanparametern ist und durch interkaliertes Wasser beeinflusst werden kann. Auch in dieser Abbildung V.10 wird interkaliertes Wasser an der Grenzschicht (zwischen SLG und Substratoberfläche) beobachtet, das eine Schichthöhe von ca. $3,7 \text{ \AA}$ besitzt.

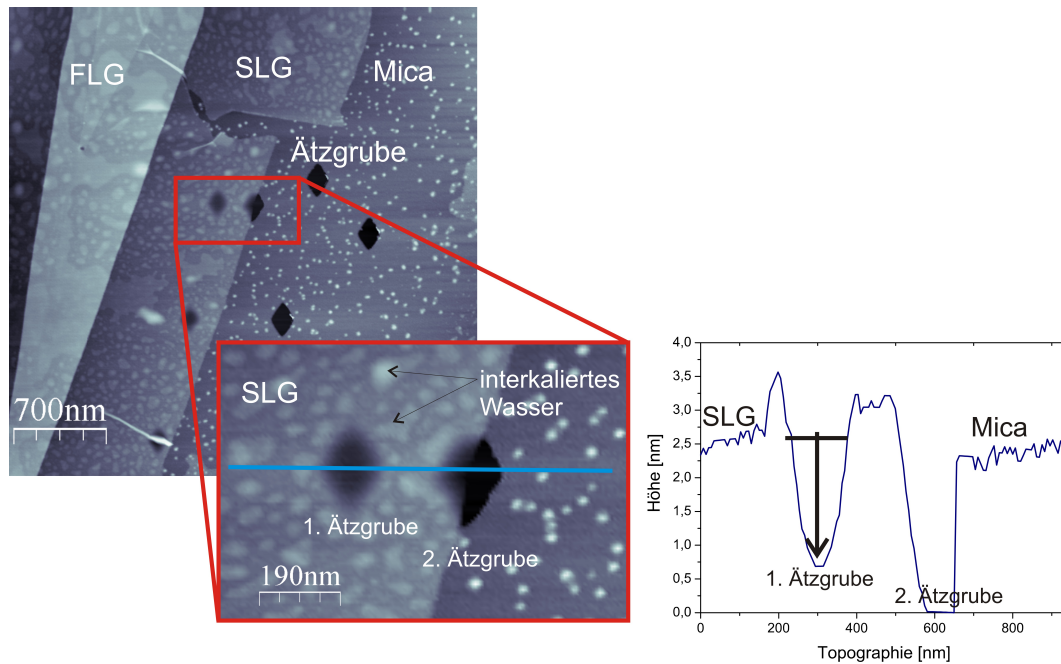


Abbildung V.10.: Topographie von exfoliertem Graphen auf einer vorstrukturierten Mica-Oberfläche. Oben links: Ein Übersichtsbild (Skalierungsbalken (0-8) nm). Unten links: vergrößerter Bereich um den Übergang zwischen dem SLG und dem Substrat (Skalierungsbalken (0-6,5) nm). Deutlich zu sehen sind die Ätzgruben sowohl unter SLG als auch auf dem Substrat-Mica. Ein Linienprofil über SLG und Mica macht deutlich, wie viel sich SLG in die erste Ätzgrube hineinhängt. Messparameter: $f_d = 250$ kHz, $V_d = 60$ mV, $V_{AS} = 1,19$ V und $R = 0,7$ Hz.

V.2. Raman-Spektren von exfolierten Graphenschichten auf Isolatoren

Eindeutige Identifizierung der SLG-, BLG- und FLG-Schichten auf nichtleitenden Substraten ist mit Hilfe von Raman-Spektroskopie möglich (siehe im Abschnitt IV.6). Daher werden im nächsten Abschnitt Daten zu Raman-Messungen auf vier verschiedenen Substraten vorgestellt¹.

V.2.1. Identifizierung von SLG und BLG

Nach der Präparation der Proben wurden Messungen an verschieden dicken Graphenlagen durchgeführt. Wie im Abschnitt IV.6.2 schon erwähnt, ist der 2D-Peak zur eindeutigen Identifizierung von Graphen notwendig. Seine spektrale Verschiebung und Form hängen

¹Basierend auf den Messungen sind eine Staatsexamensarbeit von Herrn Benno Köhler [95] und eine Diplomarbeit von Frau Hanna Bukowska entstanden [40], die von mir betreut wurden. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ramanmessungen stammen von Frau Hanna Bukowska.

gen von der Schichtdicke ab. Die D- und 2D-Peaks der SLG sind jeweils Einkomponenten-Peaks und werden mit dem so genannten *Voigt-Fit* angepasst. Im Gegensatz dazu ist der 2D-Peak der BLG ein Vier-Komponenten-Peak, dem vier Prozesse der Elektronisch-Phononischen Kopplung zugeordnet werden können. Um die Spektren analysieren zu können, wurden die Positionen der 2D-Peaks für die SLG und alle Komponenten der 2D-Peaks für BLG ermittelt. Nach Abzug der Basislinie und Normierung (Intensität des 2D-Peaks wurde für alle Schichten gleich eins gesetzt) ergaben sich die in der Abbildung V.11 dargestellten Spektren. Hier sind die 2D-Moden von Gr/SiO₂, Gr/Al₂O₃, Gr/SrTiO₃ und Gr/TiO₂ der SLG (schwarze Kurve), BLG (rote Kurve), FLG (blaue Kurve) und Graphit (grüne Kurve) dargestellt. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle V.1 aufgelistet. Diese Abbildung zeigt deutlich, dass sich die grundlegenden Eigenschaften von Elektronen- und Phononendispersion nicht ändern und dass die Raman-Spektren als eine eindeutige Methode zur Identifizierung von SLG und BLG unabhängig von dem Substrat verwendet werden können. Die recht große Standardabweichung in Tabelle V.1 entsteht dadurch, dass viele unterschiedlich große Graphenflocken bei der Präparation an Luft kontaminiert sind (z.B. durch adsorbiertes Wasser, Kleberreste usw.). Diese Verunreinigungen verteilen sich inhomogen in der Grenzschicht [47, 41].

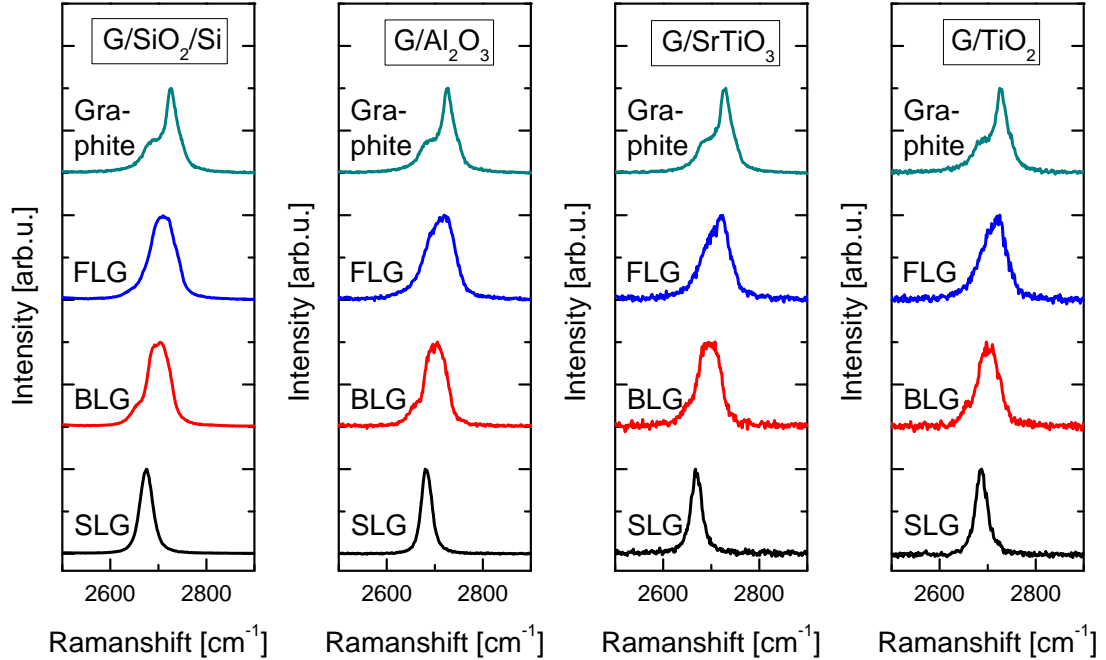


Abbildung V.11.: 2D-Mode der SLG (schwarze Kurve), BLG (rote Kurve), FLG (blaue Kurve) und Graphit (grüne Kurve) auf verschiedenen kristallinen Substraten [41].

V.2. Raman-Spektren von exfolierten Graphenschichten auf Isolatoren

	ν^{SLG}	$\tilde{\nu}_{1B}^{BLG}$	ν_{1A}^{BLG}	ν_{2A}^{BLG}	ν_{2B}^{BLG}
SiO ₂	2670 ± 4	2649 ± 5	2684 ± 5	2703 ± 4	2718 ± 5
Al ₂ O ₃	2682 ± 1	2651 ± 3	2685 ± 4	2703 ± 4	2718 ± 3
SrTiO ₃	2674 ± 5	2646 ± 1	2685 ± 1	2703 ± 2	2716 ± 2
TiO ₂	2687 ± 1	2656 ± 1	2691 ± 4	2708 ± 6	2723 ± 4

Tabelle V.1.: Experimentell ermittelte Frequenzen ν des 2D-Peaks in cm⁻¹ vom SLG und BLG auf vier verschiedenen Substraten [41].

Um zu untersuchen, ob die verschiedenen Substrate im Graphen strukturelle Änderungen induzieren, wurden Messdaten im Bereich des D-Peaks bei etwa 1350 cm⁻¹ aufgenommen und in Abbildung V.12 dargestellt. Mit diesem Modus können die Defekte und die Qualität der exfolierten Graphenschichten auf den Substraten untersucht werden. Die aufgenommenen Spektren zeigen keine D-Bande auf den vier Substraten. Dies ist ein Hinweis auf defektfreie Graphenschichten [41].

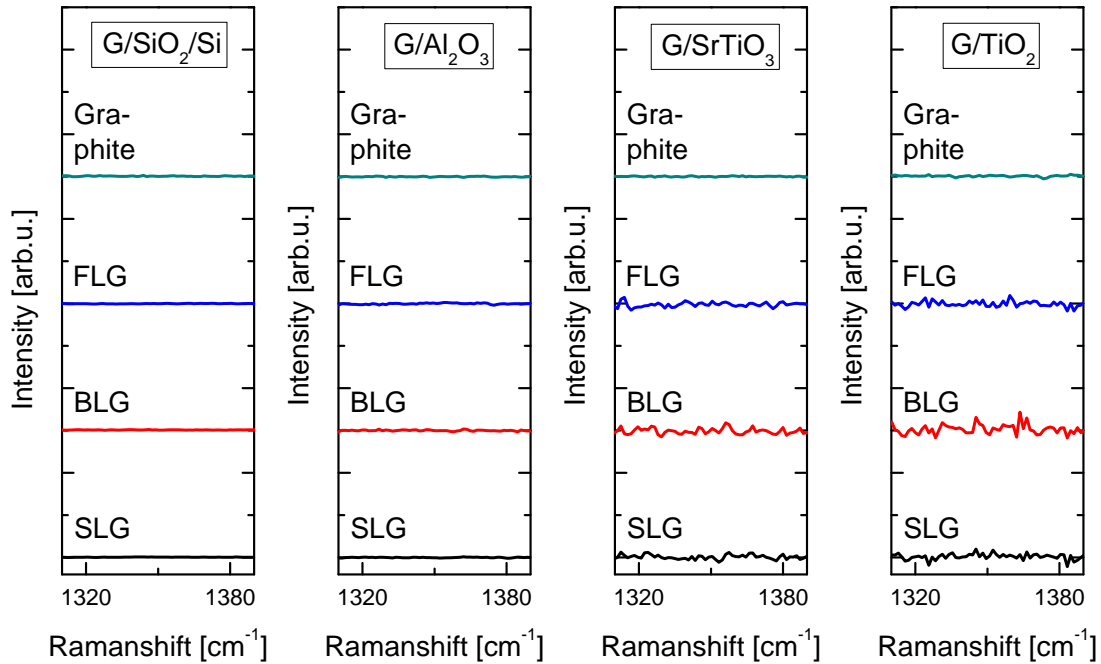


Abbildung V.12.: D-Mode der SLG (schwarze Kurve), BLG (rote Kurve), FLG (blaue Kurve) und Graphit (grüne Kurve) auf verschiedenen Substraten. Die Intensität des D-Peaks gibt Hinweise auf morphologische Defekte [40].

V.3. Berechnung des Kontrastwertes von Graphen auf Isolatoroberflächen

V.3.1. Theorie

Im Abschnitt IV.4 wurde über die Sichtbarkeit von Graphen nach dem Modell von BLAKE et al. [32] auf SiO₂/Si diskutiert. Im Folgenden wird gezeigt, dass mit Hilfe von Fresnel-Formeln, die sich aus der Transfermatrix-Methode herleiten lassen, der Kontrastwert von Graphen auf verschiedenen Dielektrika berechnet werden kann. Mit der Transfermatrix-Methode können ebene, parallel verlaufende, homogene und isotrope Schichtsysteme berechnet werden. Im Folgenden wird der Einfachheit halber nur bei senkrechtem Einfallswinkel des Lichts die Berechnung des Kontrastwertes durchgeführt. Eine einfache Modellierung² ist in der Abbildung V.13 dargestellt.

Der Index beschreibt die verschiedenen Stoffe. Erst kommt die nach oben semi-unendliche Halbebene, also die Luftschicht mit ($z > 0$ und $i = 1$), für eine dünne Lage Graphen ($0 \leq z \leq \Delta$) und $i = 2$ und nach unten das semi-unendliche Halbebene-Substrat mit ($z < 0$ und $i = 3$). Der Index für die dünne Schicht wird des Weiteren weggelassen. Außerdem werden für die Größen aus Reflexionsfaktor r und Transmissionsfaktor t komplexe Werte verwendet. Für sichtbares Licht ist k_0 von der Größenordnung 10^7m^{-1} und für eine Monolage Graphen Δ in der Größenordnung 10^{-10}m , so dass $k_0 \hat{n} \Delta \approx 10^{-3} \ll 1$, wenn sich der Fehler in der folgenden Entwicklung abschätzen lässt [13]. Die zum Graphen gehörende Transfermatrix ist gegeben durch:

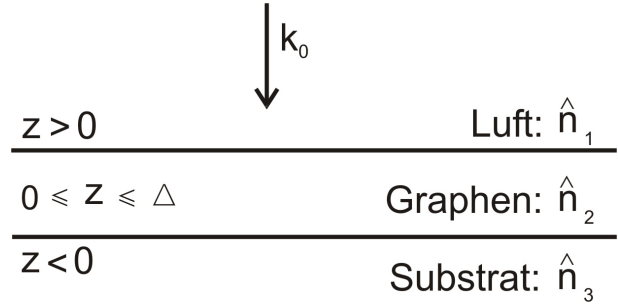


Abbildung V.13.: Ein einfaches Modell für die Berechnung des Kontrastwertes.

$$M(\Delta) = \begin{pmatrix} \cos(k_0 \hat{n}_2 \Delta) & -i \frac{1}{\sqrt{\hat{\epsilon}_2}} \sin(k_0 \hat{n}_2 \Delta) \\ -i \sqrt{\hat{\epsilon}_2} \sin(k_0 \hat{n}_2 \Delta) & \cos(k_0 \hat{n}_2 \Delta) \end{pmatrix} \quad (\text{V.1})$$

²Das Modell wurde von Mourad El Kharrazi in Anlehnung an BLAKE gemacht [32].

dabei bezeichnet k_0 den Wellenvektor, $\hat{n}_2 = \sqrt{\hat{\varepsilon}_2}$ den komplexen Brechungsindex, wobei die komplexe Dielektrizitätskonstante durch die komplexe elektrische Leitfähigkeit gegeben ist $\hat{\varepsilon} = \frac{i\hat{\sigma}}{\varepsilon_0\omega}$. Für r und t gilt dann:

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_3)\hat{n}_1 - (m_{21} + m_{22}\hat{n}_3)}{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_3)\hat{n}_1 + (m_{21} + m_{22}\hat{n}_3)} \quad (\text{V.2})$$

$$t = \frac{2\hat{n}_1}{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_3)\hat{n}_1 + (m_{21} + m_{22}\hat{n}_3)} \quad (\text{V.3})$$

mit m_{ij} als Matrixelemente. Wir interessieren uns für den Kontrast, d.h. für das Verhältnis von reflektierter Intensität von Licht auf Substrat R_0 und Licht auf Graphen R : $C = \frac{R_0 - R}{R_0}$. Dabei bezeichnet $R = |r|^2$ den Reflexionsgrad mit Graphen und $R_0 = \left| \frac{1-n_3}{1+n_3} \right|^2$ den Reflexionsgrad ohne Graphen. Mit den gegebenen Matrixelementen in der Gleichung V.1 gilt für r :

$$r = \frac{(\cos(k_0\hat{n}_2\Delta) - i\frac{1}{\sqrt{\hat{\varepsilon}_2}}\sin(k_0\hat{n}_2\Delta)\hat{n}_3)\hat{n}_1 - (-i\sqrt{\hat{\varepsilon}_2}\sin(k_0\hat{n}_2\Delta) + \cos(k_0\hat{n}_2\Delta)\hat{n}_3)}{(\cos(k_0\hat{n}_2\Delta) - i\frac{1}{\sqrt{\hat{\varepsilon}_2}}\sin(k_0\hat{n}_2\Delta)\hat{n}_3)\hat{n}_1 + (-i\sqrt{\hat{\varepsilon}_2}\sin(k_0\hat{n}_2\Delta) + \cos(k_0\hat{n}_2\Delta)\hat{n}_3)} \quad (\text{V.4})$$

Um diesen Ausdruck zu bewerten, nutzen wir die folgende Näherung für die komplexe Dielektrizitätskonstante und die elektrische Leitfähigkeit, welche die Eigenschaften der Graphenschicht als zweidimensionales Elektronengas beschreibt.

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{\Delta}\hat{\sigma}_{\Delta}^{2D}, \quad \hat{\varepsilon} = i\frac{\hat{\sigma}_{\Delta}^{2D}}{\omega\varepsilon_0\Delta} \quad \text{mit} \quad \lim_{\Delta \rightarrow 0} \hat{\sigma}_{\Delta}^{2D} = \hat{\sigma}^{2D} \neq 0 \quad (\text{V.5})$$

$$\hat{n}\sqrt{\Delta} = \sqrt{\hat{\varepsilon}}\sqrt{\Delta} = \sqrt{i\frac{\hat{\sigma}_{\Delta}^{2D}}{\omega\varepsilon_0\Delta}} \xrightarrow{\Delta \rightarrow 0} \sqrt{i\frac{\hat{\sigma}^{2D}}{\omega\varepsilon_0}} < \infty \quad (\text{V.6})$$

Die Dicke von Graphen ist um Größenordnungen kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Daher wird die Gleichung V.4 im Grenzwert von $\Delta \rightarrow 0$ betrachtet. Um den Koeffizienten r zu berechnen, entwickelt man (mit Taylorreihe) den Sinus und Cosinus bis zur zweiten Ordnung.

$$\cos(k_0\hat{n}\Delta) \approx 1 - \left(\frac{k_0\hat{n}\Delta}{2}\right)^2 \quad (\text{V.7})$$

$$\sin(k_0\hat{n}\Delta) \approx k_0\hat{n}\Delta - \left(\frac{k_0\hat{n}\Delta}{6}\right)^3 \quad (\text{V.8})$$

$$r = \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_3 - \frac{\hat{\sigma}^{2D}}{\hat{\varepsilon}_0 c}}{\hat{n}_1 + \hat{n}_3 + \frac{\hat{\sigma}^{2D}}{\hat{\varepsilon}_0 c}} \quad (\text{V.9})$$

Wenn für SLG die minimale Leitfähigkeit $\hat{\sigma}^{2D} = \frac{e^2}{4h}$ [3] und $\hat{n}_1 = 1$ an der Luft für beliebige Substrate gewählt wird, gilt dann:

$$R = \left| \frac{0,977 - n_3}{1,0229 + n_3} \right|^2 \quad (\text{V.10})$$

V.3.2. Ergebnisse

Die berechneten Kontrastwerte von SLG auf einigen Substraten sind in der unten aufgeführten Tabelle V.2 aufgelistet. Für die Berechnungen wurden die Imaginärteile bei einigen Substraten vernachlässigt, nur die Realteile der Brechungsindizes wurden verwendet. Zum Vergleich wird in der Tabelle der Kontrastwert von SLG auf einem dünnen Film aus SiO₂/Si zugefügt, welcher von BLAKE et al. [32] berechnet wurde. Die experimentellen Kontrastberechnungen erfolgten mit dem Programm *IGOR PRO*. Dazu wurden an verschiedenen Stellen mit einem Übergang zwischen Substrat und SLG Linienprofile gezogen und ein Mittelwert der Intensitäten bestimmt [13]. Die experimentell

Substrate	\hat{n}	C_{calc} in %	C_{exp} in %
90 nm SiO ₂	1,5442	5-12	+8
SrTiO ₃	2,4082	-1,9	-2,2
TiO ₂	2,612	-1,5	-3,0
Al ₂ O ₃	1,7673	-4,3	-2,8
CaF ₂	1,4338	-8,8	-5,9

Tabelle V.2.: Kontrastwerte von SLG auf verschiedenen Substraten. Ein negativer Kontrastwert bedeutet, dass Graphen heller als das Substrat erscheint [13].

ermittelten Daten stimmen qualitativ gut mit den berechneten Kontrastwerten überein. Das Minuszeichen zeigt an, dass das Graphen heller erscheint als das Substrat. In der Abbildung V.14 sind exemplarisch optische Mikroskopbilder und AFM-Bilder von den Substraten Gr/CaF₂, Gr/Al₂O₃, Gr/SrTiO₃ und Gr/TiO₂ dargestellt. Links ist das Bild im optischen Mikroskop, das bereits Graphitkristalle zeigt. Der gekennzeichnete Bereich ist mit dem AFM abgebildet jeweils in der Mitte von Abb. V.14 zu sehen. Erkennbar sind jetzt Streifen aus Kohlenstofflagen, die übereinander geschichtet sind. In solchen Graphitkristallen finden sich immer Bereiche, die nur eine Monolage dick sind, aber auch Bi- und Mehrfachlagen. Während für viele Methoden isolierte Monolagen von Vorteil

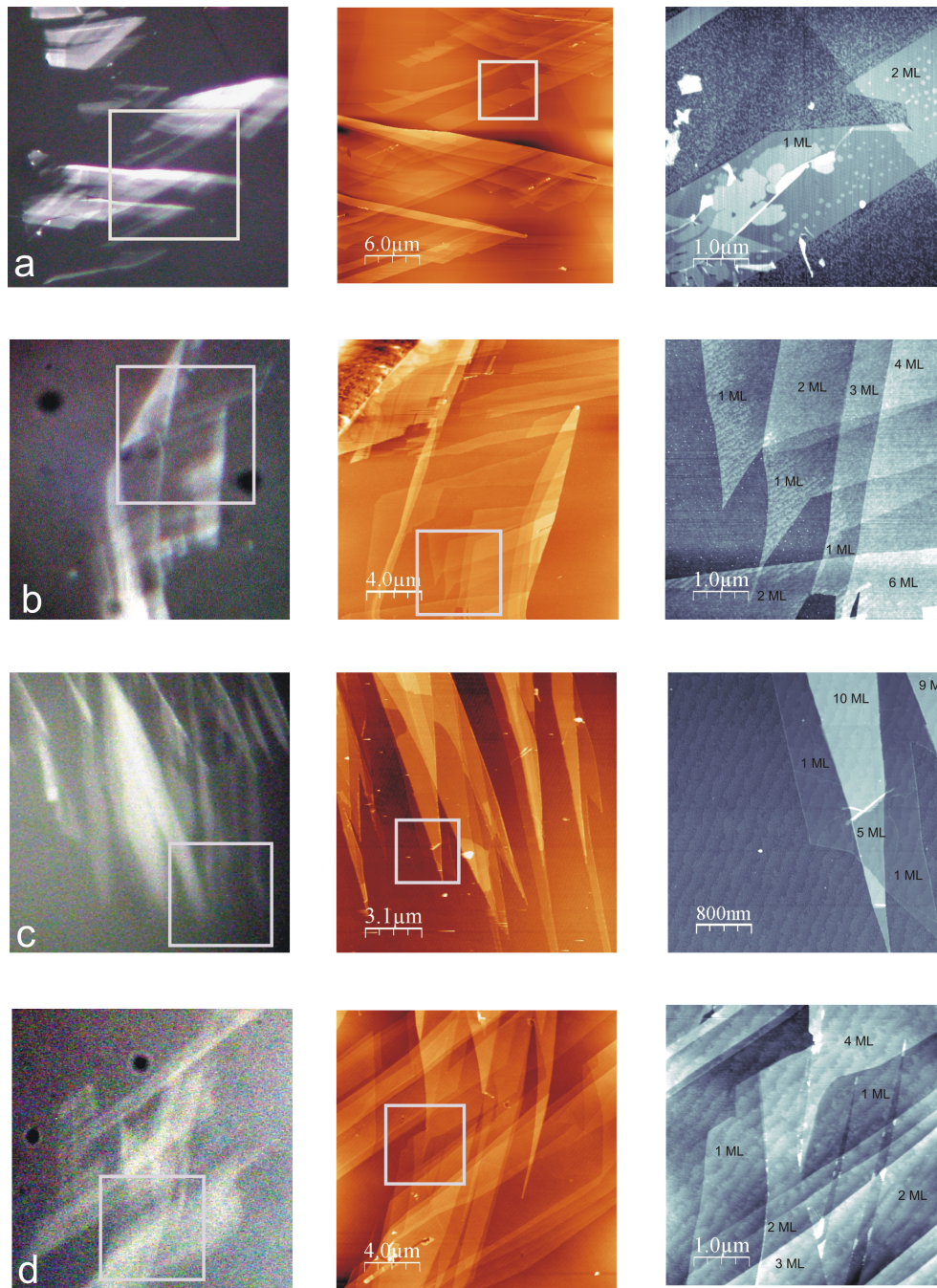


Abbildung V.14.: a) Gr/CaF₂, b) Gr/Al₂O₃, c) Gr/SrTiO₃, d) Gr/TiO₂. Von links nach rechts: Optische Mikroskopbilder (1:1000). Übersichts-AFM-Bilder. AFM-Bild Details mit Schichtdicken. Ausgefranste Linien sind Substrat-Stufenkanten, scharfe Linien sind Graphen-Stufenkanten. Skalierungsbalken: (0-2 nm) [13].

sind, haben wir uns meistens auf solche Objekte konzentriert, da sie die gleichzeitige Messung verschiedener Dicken erlauben. Nur im Fall von Gr/CaF₂ gibt es einen größeren Unterschied zwischen den experimentellen und den berechneten Daten (C_{exp} in % = -5,9 und C_{calc} in % = -8,8). Der Grund dafür könnte eine sich nach ca. 10 min (wie bereits im Kapitel III.3.2 erklärt) ausbildende Adsorptionsfläche sein, wenn CaF₂ Raumbedingungen ausgesetzt ist. Es ist auch durchaus möglich, dass die Graphenflocken nicht homogen sind, da Kleberreste auf dem Substrat und höchstwahrscheinlich Wassereinschlüsse zwischen Graphen und Substrat sein können. Eine untere Grenze für den Kontrastwert zeigen Gr/SrTiO₃ (C_{exp} in % = -2,2 und C_{calc} in % = -1,9) und Gr/TiO₂ (C_{exp} in % = -3,0 und C_{calc} in % = -1,5). Es ist eindeutig erkennbar, dass der Kontrast von Graphen auf SiO₂ mit (C_{exp} in % = 5,9 und C_{calc} in % = -8,8) am größten ist. Die Monolagen auf SrTiO₃ und TiO₂ kann man im Vergleich zu Monolagen auf SiO₂, wo aufgrund des höheren Kontrasts auch einzelne Monolagen gut identifiziert werden können, unter dem optischen Mikroskop meistens nur erahnen und zwar an den Ausläufern von dünnen Graphitflocken (siehe Abbildung IV.9).

V.4. Bewertung der Höheninformation von Graphen auf Substraten

An dieser Stelle soll nochmals kurz erläutert werden, dass zur Unterscheidung und Identifizierung von verschiedenen Graphenlagen sowohl ein (an Luft betriebenes) Rasterkraftmikroskop als auch ein Raman-Spektrometer nötig sind.

Tapping-Mode-AFM liefert sehr schöne Bilder von Graphen-Monolagen, wie z.B. in Abbildung V.15 sichtbar. Verunreinigungen auf der Oberfläche, Risse und umgeklappte oder aufgerollte Ränder können deutlich erkannt bzw. ausgeschlossen werden. Hier sieht man exfoliertes SLG auf NaCl mit zwei zurückgeklappten Rändern, welche beim Präparieren entstanden sind. Auffallend sind auch die mit Adsorbat bedeckten Kanten. Solche Faltungen und die erhöhten Stufenkanten sind typisch und kommen oft vor.

Nach der Höhenanalyse der einzelnen SLG- und BLG-Schichten mittels Histogrammen oder Häufigkeitsverteilungen in den Bereichen zwischen Substrat und Graphenlage können Höhen bestimmt werden, welche in der Tabelle V.3 zu sehen sind. Der Abstand der SLG-Schicht über einem Substrat beträgt gemäß des Abstandes der Graphitbasalschichten zueinander $\Delta z_{SLG} = 0,3354$ nm. Dieser Wert passt bei allen untersuchten Substraten bis auf SiO₂ mit $\Delta z_{SLG} = 0,8$ nm. Die Messungen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit an Luft durchgeführt wurden, und Daten von anderen Arbeitsgruppen bestätigen diese

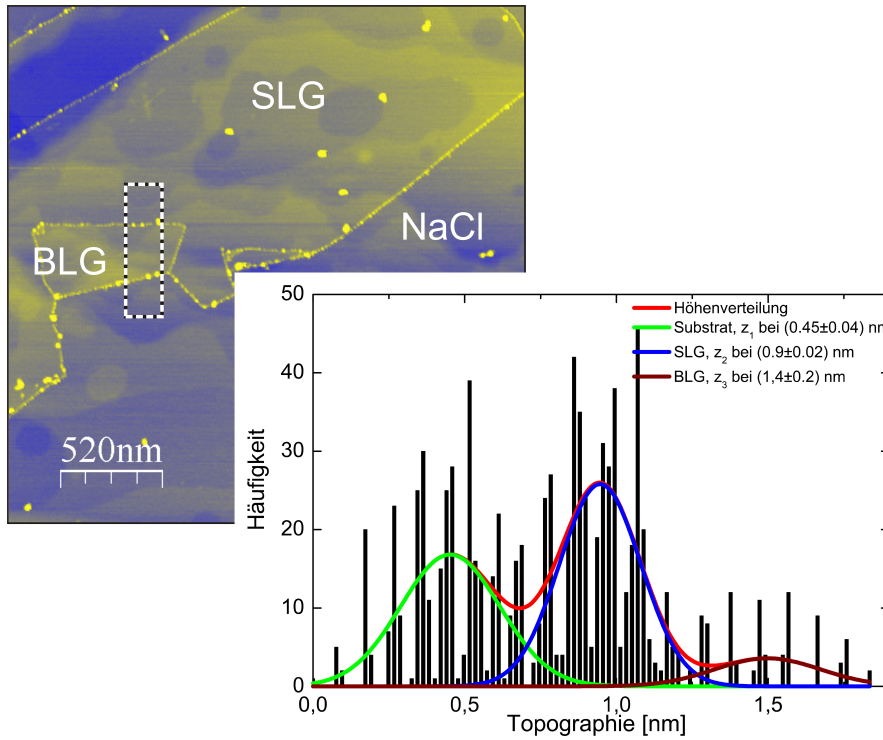


Abbildung V.15.: Exfoliertes Graphen auf gespaltetem NaCl. Eine große SLG-Flocke liegt wie ein dünner Schleier auf der NaCl-Oberfläche. Skalierungsbalken: (0-6) nm. Rechts: Ein Höhenhistogramm des markierten Bereichs in der Topographie, aus dem sich der Wert von $(0,45 \pm 0,04)$ nm für die SLG-Höhe auf NaCl ergibt. Messparameter: $f_d = 267$ kHz, $V_d = 180$ mV, $V_{AS} = 0,7$ V und $R = 0,9$ Hz.

Höhendifferenz [13, 81, 101]. Als Erklärung gaben SONG und seine Mitarbeiter [152] die starke Wechselwirkung vom Graphen mit Materialien mit einer höheren dielektrischen Konstante ϵ an. Um dies deutlich darzustellen wurden die Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Materialien in der Tabelle V.3 aufgelistet und in der Abbildung V.16 graphisch dargestellt. Die Schichthöhe des SLG-Substrats nimmt für größere ϵ ab. Bei SrTiO_3 mit dem größten $\epsilon = 225\text{-}250$ ist die Schichthöhe mit $\Delta z_{SLG} = (0,34 \pm 0,01)$ nm am kleinsten im Vergleich zu PMMA mit $\epsilon = 2,7$ und $\Delta z_{SLG} = (1,2 \pm 0,02)$ nm. Der vermutete Zusammenhang kann hier sehr schön bestätigt werden.

Die Schichthöhendifferenz zwischen dem Substrat und BLG beträgt bei den hier verwendeten Oxiden $\Delta z_{BLG} = 0,69$ bis $1,2$ nm (Substratabhängig). Dies deutet auf eine sehr hohe Qualität der Schichten sowie die starke Bindung des Graphens an die kristallinen Substrate hin [13]. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da das Substrat eine wichtige Rolle in den Transport-Eigenschaften von Graphen spielt. Das Substrat induziert geladene Verunreinigungen, welche zu einer lokal erhöhten Dichte der Ladungsträger führen [52, 4, 13]. Eine Änderung der Ladungsträgermobilität kann somit durch Wechseln des

Substrate	Δz_{SLG} (nm)	Δz_{BLG} (nm)	ϵ
90 nm SiO ₂	0,83±0,02	1,2±0,4	3,9
SrTiO ₃	0,34±0,01	0,69±0,02	225-250
TiO ₂	0,37±0,02	0,72±0,02	160-200
Al ₂ O ₃	0,40±0,03	0,69±0,02	8,2
CaF ₂	0,42±0,02	0,82±0,03	6,7
NaCl	0,45±0,04	0,95±0,1	5,9
Mica	0,38±0,05	0,88±0,1	7
PMMA	1,2±0,02		2,7

Tabelle V.3.: Aufgelistet sind Höhenangaben von SLG und BLG auf verschiedenen Substraten (experimentell ermittelt) und die Dielektrizitätskonstanten [96].

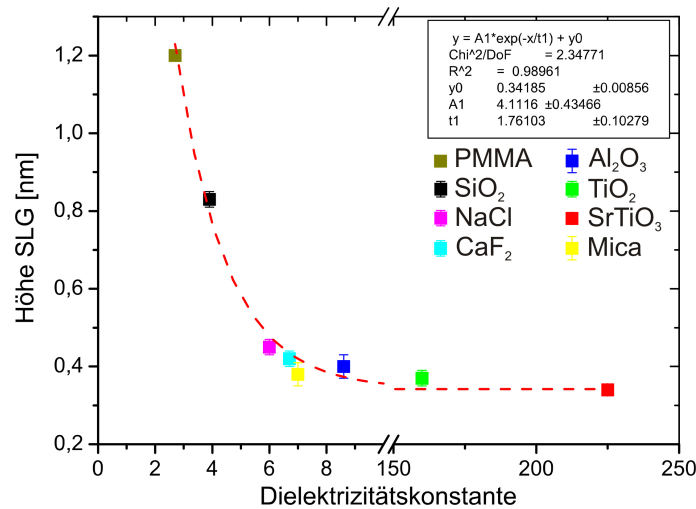


Abbildung V.16.: Dargestellt sind die Schichtabstände der SLG auf verschiedenen Substraten in Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten. Für größere Dielektrizitätskonstanten wird die Abnahme des Schichtabstandes beobachtet. Für SLG auf PMMA mit $\epsilon = 2,7$ ist die ausgewertete Höhe $\Delta z_{SLG} = (1,2 \pm 0,02)$ nm am höchsten. Dagegen entspricht $\Delta z_{SLG} = (0,34 \pm 0,01)$ nm mit dem höchsten $\epsilon = 225-250$ einer starken Bindung von SLG auf SrTiO₃.

Substrats erreicht werden [13].

Allerdings treten bei AFM-Messungen von Graphen-Flocken einige prinzipielle Probleme auf: Bei der Präparation können alle Oberflächen mit einer Wasserschicht variierender Dicke bedeckt sein. Daher können sich unter den Graphen-Flocken mehrere Lagen Wassermoleküle befinden, die bei einer AFM-Messung die Stufenhöhe ebenfalls beeinflussen. Mit Tapping-Mode-AFM ist daher nur dann eine verlässliche Dickeninformation zu erhalten, wenn die Flocke zufällig an einer Seite umgeklappt ist und über den Bereichen

(zwischen Substrat und SLG-Kante) eine Häufigkeitsanalyse der Höhen durchgeführt werden kann.

VI. Modifikation von Graphen mit Ionen

Schnelle schwere Ionen mit mehreren 1-10 MeV können die elektronischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von Graphen modifizieren. Es gibt jedoch bis heute nur wenig experimentelle Daten zur reproduzierbaren Nanostrukturierung von SLG mittels SHI [54, 16, 15, 113, 114]. In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse zu ioneninduzierten Faltungsdefekten auf Graphen präsentiert. Ein Teil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde bereits in [11, 12, 131] publiziert.

In diesem Kapitel werden im Wesentlichen zwei verschiedene Untersuchungsreihen vorgestellt: (i.) Die Untersuchung von ioneninduzierten Defekten auf Graphen präpariert auf ausgewählten Substraten und (ii.) die Untersuchung von Defekten auf partiell freiliegendem Graphen. Die Präparationstechniken für beide Systeme wurden bereits ausführlich im letzten Kapitel beschrieben, so dass wir uns hier nur auf die Charakterisierung der Faltungsdefekte und ihre Diskussion beschränken. Die verwendeten Substratarten sind größtenteils aus den Experimenten in Kapitel III bekannt. Dort konnte man beobachten, wie die Morphologie der Ionenspuren infolge der Bestrahlung mit schnellen schweren Ionen auf verschiedenen Einkristalloberflächen zum einen durch die Variation des Bestrahlungswinkels und zum anderen durch die unterschiedlichen Materialeigenschaften der bestrahlten Einkristalle ganz wesentlich beeinflusst wurde. Diese beiden Variationsmöglichkeiten sind bei der Untersuchung der Faltungsdefekte auf Graphen ebenfalls zur Anwendung gekommen. Das Ziel soll sein, diese Defekte zu charakterisieren und die möglichen Entstehungsprozesse zu diskutieren, sowie eine konkrete Anwendungsmöglichkeit im Bereich des Strahlungsnachweises aufzuzeigen.

Prinzipiell gibt es bezüglich der Bestrahlungsmethode zwischen den Schichtsystemen und den reinen Substraten (vgl. Kap. III) keine Unterschiede. Die Bestrahlung der Proben wurde am Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) in Caen (Frankreich) durchgeführt. Der Energiebereich der Bestrahlung variierte je nach Projektilart zwischen 92-115 MeV. Aus vorherigen Bestrahlungsuntersuchungen (vgl. Kap. III) ist bekannt, dass jeder Ioneneinschlag auf einer Einkristalloberfläche eine Ionenspur produziert. Bei

Schichtsystemen, wie z.B. Graphen/SrTiO₃, Graphen/TiO₂ und Graphen/Al₂O₃, hängt die Produktion von Faltungen zusätzlich von der Schichtdicke ab. Wie gezeigt werden konnte, nimmt die Effizienz η , mit der die Ionen eine Faltung auf der Schicht induzieren, mit zunehmender Schichtdicke ab. Auf einer Monolage Graphen erzeugt jedes auftreffende Ion genau eine Faltung ($\eta=1$). Auf einer Bilage sinkt die Effizienz auf ca. $\eta=0.5$ und auf einer Trilage gibt es nur noch selten Defekte in Form einer Faltung auf der Schichtoberfläche. Angesichts der sehr guten Reproduzierbarkeit des Ionen-Einfallswinkels rührt der Hauptfehler aus der optischen Bestimmung der Beamline-Achse ($\Theta=0^\circ$ Kalibrierung). Dieser Fehler hat einen Einfluss auf den Einfallswinkel und damit auch auf die Anzahl der Faltungen. Wenn die Effizienz für die Defektbildung bekannt ist, wie z.B. auf einer SLG, kann der wahre Einfallswinkel durch Vergleich der experimentell bestimmten Fluenz N_{exp} mit der nominellen Fluenz N_{nom} kalibriert werden. Dazu wurde folgende einfache Beziehung verwendet:

$$\Theta_{kor} = \arcsin\left(\frac{N_{exp}}{N_{nom}}\right) \quad (\text{VI.1})$$

Eine detaillierte Übersichtsliste der Bestrahlungsparameter sowie der verwendeten Proben ist in Tabelle [VI.1](#) zu finden.

VI.1. Falten von Graphenschichten

Die Entdeckung der so genannten Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) (engl. *Carbon Nanotubes*) eröffnete ein neues und vielversprechendes Forschungsgebiet. Eine der ersten Forschungsgruppen, die sich mit der Modifikation von graphitischen Monolagen beschäftigt haben, waren HIURA *et al.* Vor ca. zwei Jahrzehnten untersuchten sie mittels AFM und STM die obersten Monolagen einer frisch aufgespalteten HOPG-Probe. Sie wiesen nach, dass bereits durch das Spalten einer HOPG-Probe spontan Faltungen und Risse in die Monolagen mit eingebracht werden. Zum anderen waren HIURA *et al.* in der Lage, ähnliche Faltungen und auch Risse mit Hilfe einer Sondenspitze in der Schicht zu erzeugen, in dem sie die Sondenspitze (SPM) z.B. über eine Schichtkante rasterten. Sie fanden heraus, dass Faltungen und Risse eine Vorzugsrichtung aufweisen, die entlang der hexagonalen Gitter-Symmetrieachsen oder um 30° (bzw. Vielfache davon) winkelfersetzt dazu verläuft [\[76\]](#). Des Weiteren wurde auch schon beobachtet, dass sich um die Faltkante herum infolge der atomaren Wechselwirkung zwischen den sich zu nahe kommenden Atomlagen immer eine Krümmung ausbildet (siehe Abb. [VI.1](#)).

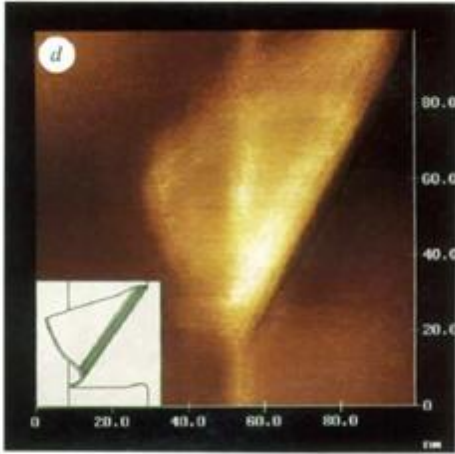


Abbildung VI.1.: AFM Topographie einer graphitischen Monolage mit einer Faltung, entnommen aus [76].

Von den gleichnamigen Autoren stammt eine weitere Arbeit mit dem Titel: *Graphene in 3-Dimensions: Towards Graphite Origami*, in der die Autoren demonstrieren, wie man die obersten Monolagen einer Graphitschicht durch wiederholtes Falten zu 3D-Strukturen "auftürmen" kann [64]. Die Untersuchung von Faltungseffekten an graphitischen Schichten wurden dann noch von ROY et al. intensiviert [140]. Die Manipulation der graphitischen Schichten erfolgte dabei immer spontan und zufällig, meist initiiert durch das Spalten der HOPG-Kristalle oder durch die Wechselwirkung zwischen der verwendeten STM-Spitze und der obersten Schicht. Die Orientierung der Falten in die-

sen Schichten war dabei auch vorzugsweise entlang der hexagonalen Gittersymmetrie [64]. Im Gegensatz dazu stellten LU et al. erstmals gezielt "maßgeschneiderte" graphitische Mono- und Multilagen her, in denen unter anderem auch das Falten von individuellen Schichten an bestimmten Stufenkanten mittels einer AFM-Spitze [109] demonstriert wurde. Während theoretische Arbeiten sich auf die Untersuchung der Energiebilanz in Ein- und Mehrfachfaltungen [55] oder auf den Elektronentransport bei Faltungen [169, 73] konzentrierten, haben experimentelle Arbeiten ihren Schwerpunkt auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Graphen [104, 176, 173, 67] gelegt. Einige der Arbeiten werden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt. Basierend auf molekulardynamischen Simulationen sagen ZHENG et al. voraus, dass Faltungen die Widerstandsfähigkeit einer ungefalteten SLG deutlich erhöhen können [176]. Verschiedene Berechnungsszenarien, in denen die Anzahl der Faltungen und die Größe der Schichten variiert wurden, zeigen generell, dass eine mehrfach gefaltete SLG einer ca. 5 bis 12-fach höheren Druckspannung widerstehen kann als eine ungefaltete SLG [176].

Die Autoren führen für die gefalteten Graphenschichten den Begriff *grafold* ein, also ein Wortkonstrukt aus den beiden englischen Begriffen *graphene* und *fold*. KIM et al. präsentieren eine Studie über Mehrfachfaltungen an Graphen, in der sie zum einen experimentelle Resultate zur Herstellung der Faltungen demonstrieren und zum anderen nachweisen, dass die Richtung und Platzierung dieser Mehrfachfaltungen durch die Ein-

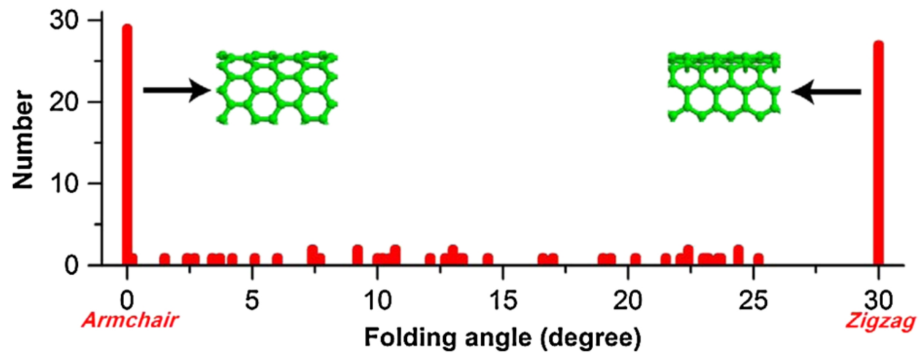


Abbildung VI.2.: Auswertung der Faltungswinkel auf SLG induziert durch Ultraschall. Entnommen aus [173].

führung von Krümmungen auf der zu faltenden Schicht kontrolliert werden kann [90]. Außerdem präsentieren sie Resultate aus der Dichtefunktionaltheorie, aus denen hervorgeht, dass bereits Doppelfaltungen die elektronische Bandstruktur von Graphen modifizieren und man damit auch die Materialeigenschaften deutlich beeinflussen kann. ZHANG et al. fanden heraus, dass die Stabilität von gefalteten Graphenschichten zum einen von der Faltrichtung und zum anderen von der resultierenden Stapelung der Faltung abhängen. Dazu untersuchten sie ca. 100 individuelle Faltungen, die sie zuvor durch Ultraschallung (200 W, 10 min) von exfolierten Graphenschichten in einer Lösung gewinnen konnten. Die Beschallung generiert in den Schichten spontan auftretende mechanische Kräfte, die insbesondere Schichtkanten zum Falten stimulieren. Die auf diese Weise induzierten Faltungen wurden anschließend mit Hilfe von *High resolution transmission electron microscopy* (HRTEM) analysiert. Dabei stellten sie fest, dass rund ein Drittel der Faltungen entlang einer *zigzag*-Richtung (30°) und ein weiteres Drittel entlang einer *armchair*-Richtung (0°) orientiert sind. Ein Drittel der Faltungen ergaben jeweils Mischwinkel mit geringen Häufigkeiten (siehe Abbildung VI.2). Des Weiteren erklären sie die experimentellen Resultate mit Hilfe einer *Atomic-scale finite element method* (AFEM) Simulation.

Letztere bestätigt die Annahme, dass es für Faltungen energetisch günstiger ist um eine der Vorzugsrichtungen zu falten. ALLEN et al. demonstrieren eine chemische Methode, mit der man Faltungen in Graphen induzieren kann [17]. Dazu schlagen sie vor, Graphen auf einen Träger zu exfolieren und in einem Gemisch aus $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{HNO}_3$ für 1 min einzutauchen. Faltungen werden dabei spontan induziert, wenn durch Interkalation von negativ geladenen Ionen die Adhäsion zwischen Graphen und dem Substrat unterbrochen wird. Die auf diese Weise produzierten Faltungen wurden analysiert. Die Morphologie der Faltungen und die Vorzugsrichtung der Faltungen hier können die Resultate wie weiter oben

vorgestellt bestätigen. PATRA et al. präsentieren Resultate aus molekulardynamischen Simulationen, die zeigen, wie sich dünne Graphenlagen abrollen, falten und verbiegen können [135].

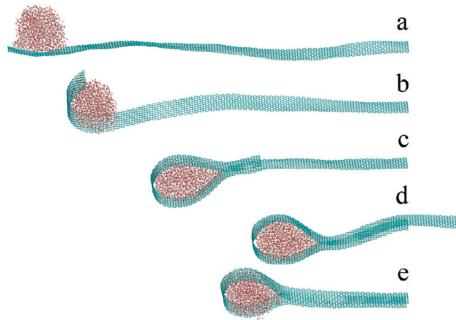


Abbildung VI.3.: (a)-(e): Falten einer Graphenschicht induziert durch Aufbringen eines Wassertropfens. Abbildung entnommen aus [135].

Dazu simulieren sie ein Szenario, in dem Nanowassertröpfchen bestehend aus 1300 Wassermolekülen auf einer ebenen Graphenlage an einer bestimmten Stelle abgesetzt werden. Dieses bewirkt eine Änderung der Kohlenstoffbindungen und hilft die damit verbundene Energiebarriere für die Verformung der Graphenlagen zu überwinden. Wie in Abbildung VI.3 dargestellt, fängt das freie Ende einer Graphenkante (das andere Ende ist fixiert) an, sich um das Wassertröpfchen zu rollen und faltet sich dann zu einer Knotenstruktur. Nanotröpfchen können schnelles Biegen, Falten, Gleiten, Abrollen und Zusammenpacken der ebenen Graphenlagen

induzieren, was zur Bildung von Sandwiches, Kapseln und Ringen auf der Nanometerskala führen kann.

VI.2. Bestrahlungsergebnisse Graphen Teil I

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Resultate aus der ersten Untersuchungsreihe vorgestellt. Dabei geht es in erster Linie um die Charakterisierung der Defekte auf Graphen präpariert auf unterschiedlichen Substraten. Die Defektbildung wird zum einen durch die Variation des Substratmaterials und zum anderen durch die Variation des Einfallswinkels beeinflusst. Die gesamte Bestrahlungsliste zu dieser Untersuchungsreihe ist in Tabelle VI.1 aufgeführt. Die letzte Spalte liefert die *stopping power*-Werte für jedes Ion-Substrat-Paar in der Liste als Zusatzinformation.

Substrat	$\Theta_{nom}(^\circ)$	$\Theta_{kor}(^\circ)$	Q [C]	E_{kin} [MeV]	Fluenz [cm^{-2}]	S_e [keV/nm]
SrTiO ₃ (100)	90	90,0	Pb ²⁹⁺	103	1×10^9	23
	20	16,0	Xe ²³⁺	92	3×10^9	21
	10	8,0	Xe ²³⁺	92	6×10^9	21
	6	5,0	Xe ²³⁺	92	9×10^9	21
	5	4,5	Xe ²³⁺	92	1×10^{10}	21
	4	3,5	Xe ²³⁺	92	1×10^{10}	21
	3	2,6	Xe ²³⁺	92	2×10^{10}	21
	3	2,5	Pb ²⁹⁺	103	2×10^{10}	23
	2	1,8	Pb ²⁹⁺	103	5×10^9	23
	1	0,7	Xe ²³⁺	92	6×10^{10}	21
TiO ₂ (100)	10	9	Xe ²³⁺	92	6×10^9	20
	3	3	Xe ²³⁺	92	2×10^{10}	20
	1	0,7	Xe ²³⁺	92	6×10^{10}	20
SiO ₂ /Si	20	-	Xe ²³⁺	92	3×10^9	12
	10	8	Xe ²³⁺	92	6×10^9	12
	3	2,7	Xe ²³⁺	92	2×10^{10}	12
	1	0,5	Pb ²⁹⁺	103	5×10^{10}	12
Al ₂ O ₃ (1102)	3	2,8	Xe ²³⁺	92	2×10^{10}	19

Tabelle VI.1.: Tabellierung der Bestrahlungsparameter und die *stopping power* (berechnet mit SRIM [177]) im Substrat.

$\Theta=90^\circ$

Aus den Bestrahlungsergebnissen in [6, 7] wissen wir, dass zum Beispiel eine Bestrahlung senkrecht zu einer SrTiO₃-Oberfläche zu den so genannten *nanodots* (vgl. Abbildung III.1) führen kann. Daran ändert sich offensichtlich auch nichts, wenn Graphen auf einem SrTiO₃- Substrat präpariert und unter $\Theta=90^\circ$ bestrahlt wird. Das Resultat ist, dass sowohl auf dem Substrat als auch unterhalb der Graphenschichten Defekte in Form von *nanodots* zu messen sind. Abbildung VI.4 (a, b) zeigt eine $(2,3 \times 2,3) \mu\text{m}^2$ große Topogra-

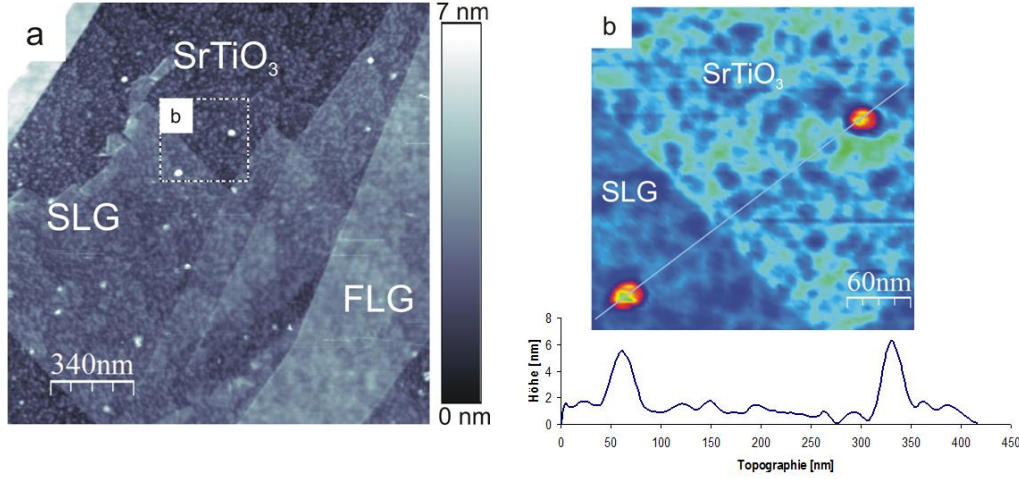


Abbildung VI.4.: Ioneninduzierte *nanodots* auf Graphen/SrTiO₃ nach einer Bestrahlung mit 103 MeV Pb²⁹⁺-Ionen senkrecht zur Oberfläche. Für die Aufnahme dieser Oberfläche wurden folgende AFM-Parameter eingestellt: $f_d = 250$ kHz, $V_d = 60$ mV, $V_{AS} = 1,19$ V und $R = 0,84$ Hz.

phie einer Probe, die mit 103 MeV Pb²⁹⁺-Ionen bestrahlt wurde. Die dafür eingestellte Fluenz betrug $N_{nom} = 1 \times 10^9$ Ionen/cm². Aus der statistischen Auswertung der *nanodots* lässt sich erkennen, dass die Fluenz mit der mittleren Anzahl der Defekte auf der Probenoberfläche übereinstimmt, so dass man hier davon ausgehen kann, dass die gemessenen Defekte tatsächlich eine Folge der Bestrahlung sind. Die dunkleren Bereiche in der Topographie zeigen die Oberfläche von SrTiO₃, gut sichtbar durch ihre typischen Stufenkanten. Die hell abgestuften Bereiche weisen auf die unterschiedliche Anzahl von Graphenlagen in den jeweiligen Regionen hin. Die Auswertung der mittleren Höhe der Nanodots auf der Substratoberfläche ergab $h = (3,2 \pm 0,9)$ nm und $h = (2,7 \pm 0,7)$ nm auf SLG. Eine lokale Beschädigung der Graphenschicht an der Einschlagzone des Ions war mit der verwendeten Messauflösung bzw. Messmethode nicht erkennbar.

$\Theta = 20^\circ$

Wenn man den Einfallswinkel der Ionen auf $\Theta = 20^\circ$ bezüglich der Oberfläche absenkt, kann man nach einer Bestrahlung (siehe Tabelle VI.1) gleich mehrere bemerkenswerte Veränderungen auf der Oberfläche entdecken. Abbildung VI.5 zeigt dazu in (a) eine ca. $(2,5 \times 2,5) \mu\text{m}^2$ große Topographie, die mit Ausnahme der unteren linken Ecke komplett mit Graphen bedeckt ist. Die ioneninduzierten Defekte kann man über die gesamte Oberfläche in (a) verteilt erkennen, wobei die Flugrichtung der einfallenden Ionen durch den weißen Pfeil am linken Bildrand markiert ist. Abhängig von der Graphen-Region (SLG,

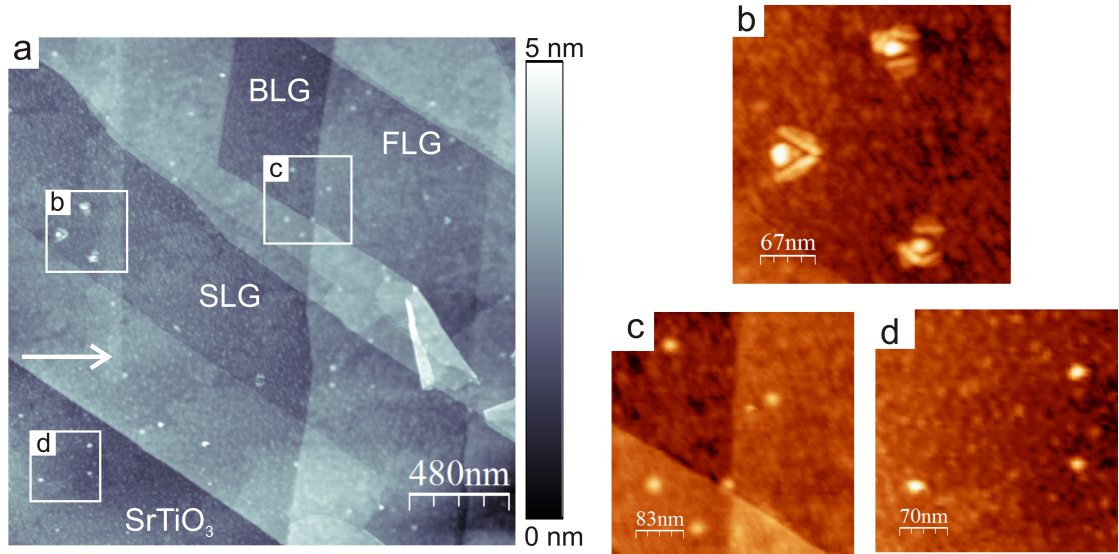


Abbildung VI.5.: Ioneninduzierte Defekte auf Graphen/SrTiO₃ nach der Bestrahlung unter $\Theta=20^\circ$: (a) Topographie-Übersicht mit verschiedenen Graphen-Regionen, (b) vergrößerter Ausschnitt aus einer SLG-Region mit ioneninduzierten Faltungsdefekten, (c) BLG/FLG-Region mit Defekten und (d) Substrat mit Defekten. Die Richtung, aus der die Ionen einfallen, ist mit dem weißen Pfeil markiert. Messparameter AFM: $f_d=262$ kHz, $V_d=724$ mV, $V_{AS}=1,3$ V und $R=0,84$ Hz.

BLG oder FLG) gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Defekten. Betrachtet man den vergrößerten Ausschnitt in (b), fällt auf, dass die Monolage Graphen an den Einschlagzonen der Ionen aufgerissen ist, wobei die losen Enden zur Seite gefaltet sind. Innerhalb dieser Zone kann man jeweils einen etwas verbreiterten *nanodot* erkennen. Die Ausmessung von Durchmesser (Höhe) der *nanodots* ergibt im Mittel $d_{FWHM}=(37,1\pm 8,4)$ nm ($h=(2,5\pm 0,7)$ nm). Ein Vergleich zu früheren Ergebnissen [7] zeigt, dass die Durchmesser bei den hier ausgewerteten *nanodots* etwas größer sind. Auch die mittlere Anzahl von Defekten pro m² ist deutlich geringer als die eingestellte Fluenz (siehe Tab. VI.1). Die Anwendung von Gleichung VI führt daher zu einer Korrektur des Einfallswinkels $\Theta_{kor}=16^\circ$. Im Gegensatz dazu stellt der ausgewählte Bereich in (c) in der linken Hälfte ioneninduzierte Defekte auf einer Doppellage und in der rechten Hälfte einen Defekt auf einer mehrlagigen Graphenschicht dar. Diese Defekte haben im Vergleich zu denjenigen in Ausschnitt (b) eine runde Grundfläche und erscheinen etwas schwächer. Der vergrößerte Bereich in (d) stellt eine Region direkt auf der Substratoberfläche dar. Dort kann man ähnlich wie in Ausschnitt (b) leicht verlängerte *nanodots* erkennen.

$\Theta=10^\circ$

In Abbildung VI.6 (a-c) wird eine AFM-Messung von einer Graphen/SrTiO₃-Probe vorgestellt, die unter einem nominellen Winkel von $\Theta=10^\circ$ bezüglich der Oberfläche bestrahlt wurde. Die Topographie in (a) zeigt die Existenz einer großflächigen SLG in guter Qualität. Lediglich einige Kanten sind mit Adsorbaten dekoriert und weisen kleine Einrisse und Faltungen auf, die von der Exfoliation her stammen. Auf der gesamten Probenoberfläche kann man die typischen Stufenkanten von SrTiO₃ erkennen, sogar noch unter den Graphenschichten. Die ioneninduzierten Faltungsdefekte sind praktisch nur auf dem Gebiet sichtbar, das mit SLG belegt ist. Die Topographie in (b) stellt eine Vergrößerung der Situation in der Bildmitte (gestrichelter Kasten in (a)) dar. In diesem Ausschnitt ist eine Gruppe von stochastisch verteilten Faltungsdefekten zu erkennen, die mit ihrer Symmetrieachse parallel zur Bestrahlungsrichtung orientiert sind (siehe Abb. VI.6 (c)). Die Morphologie der Defekte ist in einem weiteren Ausschnitt (c) vergrößert dargestellt. Die beiden Faltstrukturen weisen jeweils drei bzw. vier Faltkanten auf, wobei die umgefalteten Flächen am hellsten erscheinen. Jede Faltstruktur wird von jeweils einer

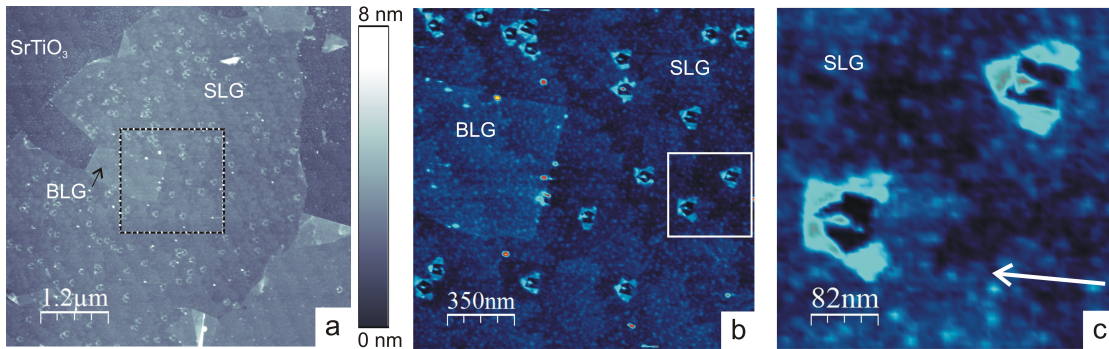


Abbildung VI.6.: Ioneninduzierte Defekte auf Graphen/SrTiO₃ nach einer Bestrahlung unter $\Theta=10^\circ$: (a) Topographie-Übersicht mit verschiedenen Graphen-Regionen, (b) vergrößerter Ausschnitt aus einer SLG-Region mit ioneninduzierten Faltungsdefekten, (c) zwei Faltungsdefekte mit jeweils einer Ionenspurausprägung in der Mitte. Die Richtung, aus der die Ionen einfallen, ist mit dem weißen Pfeil markiert. Messparameter: $f_d=262$ kHz, $V_d=724$ mV, $V_{AS}=1,3$ V und $R=0,84$ Hz.

Ionenspurausprägung innerhalb der freigelegten Fläche (auf der Substratoberfläche) begleitet. Die mittlere Länge und Höhe der unter $\Theta=10^\circ$ erzeugten Ionenspuren beträgt $l=(45,5\pm 3,2)$ nm ($h=(1,9\pm 0,9)$ nm). Verglichen mit früheren Daten sind die hier ausgewerteten Spurlängen geringfügig länger. Auch die mittlere Anzahl der gemessenen Defekte fällt etwas geringer aus, so dass eine Korrektur des Einfallswinkels zu $\Theta_{kor}=8^\circ$ führt. Wie auch schon in Abbildung VI.5 beobachtet, induziert nicht jeder Ioneneinschlag in Graphen Faltungen. Dazu gehören hier insbesondere Bereiche mit BLG oder FLG. Am linken Bildrand in (b) ist beispielsweise eine Doppellage zu erkennen, die offensichtlich durch die Exfolia-

tion umgefaltet (Richtung Bildmitte) wurde. Auf dieser Doppellage erkennt man deutlich etwas längliche Ionenspuren, aber keine Faltungen um die Spuren.

Bisher wurden ioneninduzierte Faltungen in Graphen nur auf einem SrTiO_3 -Substrat vorgestellt. Um den Einfluss von unterschiedlichen Substraten auf die Defektbildung zu untersuchen, wurde Graphen in den folgenden Experimenten auf SiO_2 - und TiO_2 -Substraten präpariert und jeweils unter $\Theta=10^\circ$ bestrahlt und analysiert. Abbildung VI.7

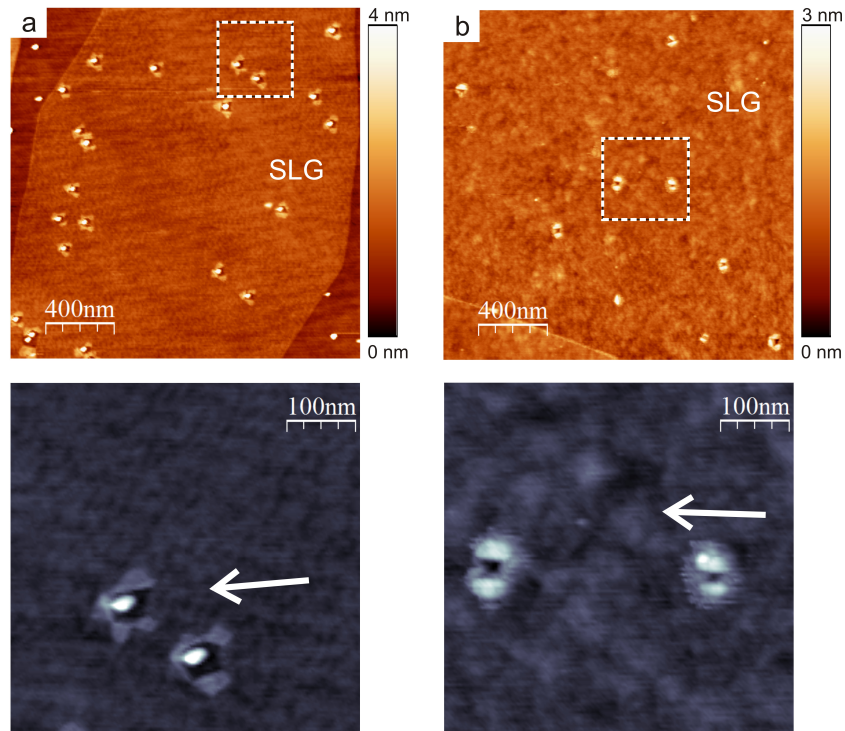


Abbildung VI.7.: Ioneninduzierte Defekte auf (a) Graphen/ TiO_2 und (b) Graphen/ SiO_2 nach einer Bestrahlung jeweils unter $\Theta=10^\circ$. Messparameter für SiO_2 : $f_d=243,5$ kHz, $V_d=110$ mV, $V_{AS}=1,1$ V und $R=0,7$ Hz, Messparameter für TiO_2 : $f_d=258$ kHz, $V_d=350$ mV, $V_{AS}=1,1$ V und $R=0,84$ Hz.

zeigt in (a) eine Graphen/ TiO_2 - und in (b) eine Graphen/ SiO_2 -Probe mit einer Größe von jeweils $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$. Die Proben wurden unter $\Theta=10^\circ$ mit Xe^{23+} (92 MeV)-Ionen bestrahlt. Auf beiden Proben ist fast die gesamte Oberfläche mit einer Monolage Graphen ohne Präparationsdefekte bedeckt. Während die Monolage in Graphen/ TiO_2 eindeutig Faltungen mit den üblichen begleitenden Spuren innerhalb der freigelegten Flächen erkennen lässt, gibt es auf SiO_2 nur die Faltung ohne die Spur im Innern. Letzteres ist insbesondere in den vergrößerten Ausschnitten gut zu erkennen. Auch die Morphologie der Faltungen unterscheidet sich. Faltungen auf Graphen/ SiO_2 wirken in Größe und Form

deutlich inhomogener als auf TiO_2 . Auffällig ist, dass auf SiO_2 nicht jeder Ioneneinschlag zu jeweils einer Faltung geführt hat.

$\Theta=6^\circ$, 5° und 4°

Die weitere Absenkung des Einfallswinkel auf $\Theta=6^\circ$, 5° und 4° führt nach der Bestrahlung zu mannigfaltigen Faltungsstrukturen. In Abbildung VI.8 sind dazu AFM-Messungen von drei Graphen/ SrTiO_3 -Proben dargestellt. Die Messungen lassen in allen Proben signifi-

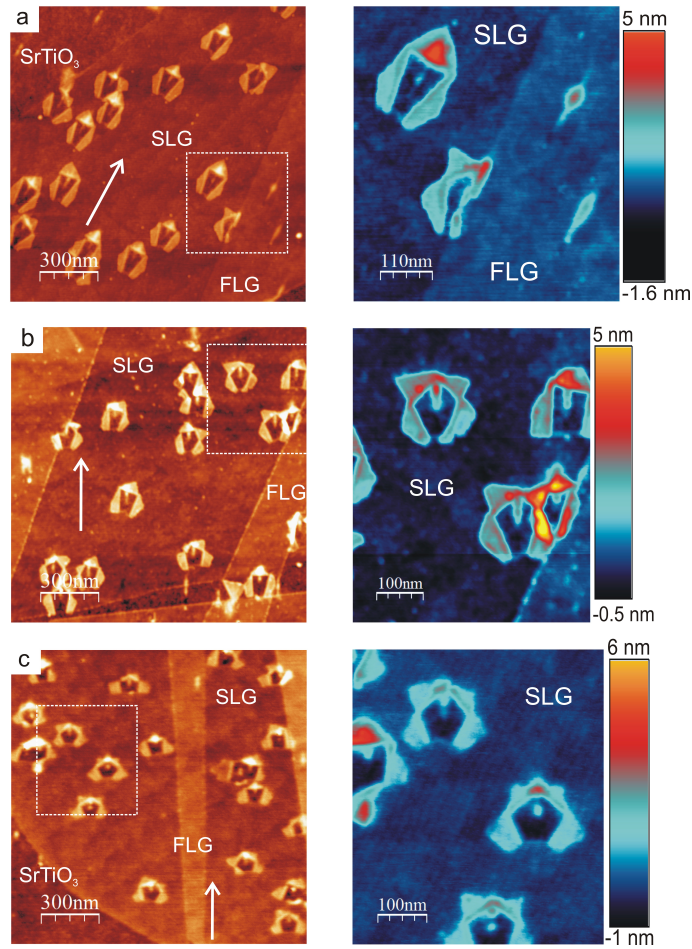


Abbildung VI.8.: Signifikante Modifikation von Graphen/ SrTiO_3 -Proben, bestrahlt unter (a) $\Theta=4^\circ$, (b) $\Theta=5^\circ$, (c) $\Theta=6^\circ$. Die weiße Pfeilmarkierung gibt die Bestrahlungsrichtung auf der Probe an. Messparameter: $f_d=262$ kHz, $V_d=625$ mV, $V_{AS}=1,3$ V und $R=1$ Hz.

kante Modifikationen an Graphen erkennen. Während auf SLG Ioneneinschläge wieder zu Faltungen mit Spuren führen, treten auf den mehrlagigen Graphenschichten kontinuierliche Ionenspuren auf, nur selten jedoch formen sich Faltmuster auf solchen Schichten.

Je flacher der Einfallswinkel, desto größer werden die aufgeklappten Flächen. Dagegen aber nimmt die Anzahl der Faltungsflächen ab. Während die Faltungen, die unter $\Theta=6^\circ$ erzeugt wurden, durchschnittlich fünf-zählige Faltungen aufweisen, gibt es bei denen, die unter $\Theta=4^\circ$ erzeugt wurden, nur drei-zählige Faltungen. Unter $\Theta=5^\circ$ treten häufig auch anderszählige, jedoch stets zwischen drei und fünf Faltungen auf. Genau wie die Flächenzunahme der Faltungen als Funktion des Einfallswinkels, gibt es auch eine Längenzunahme bei den Ionenspuren im Innern der Faltungen.

$\Theta=3^\circ$

In einem weiteren Experiment wurden vier verschiedene Graphen/Substrat-Proben zusammen unter gleichen Bedingungen bestrahlt, um die Auswirkungen auf Graphen direkt zu vergleichen. Als Substrat wurden: SrTiO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 ausgewählt. Die Präparation der Graphenschichten erfolgte nach der Prozedur im Abschnitt V.1. Alle präparierten Oberflächen wurden vor ihrer Bestrahlung, mittels AFM und Raman-Spektren, auf ihre Qualität geprüft. Abbildung VI.9 zeigt die voruntersuchten Oberflächen mit den entsprechenden Raman-Spektren, um die Beschaffenheit der Substratoberflächen und die strukturelle Qualität der Graphenschichten zu überprüfen. Aus den Raman-Spektren kann man für alle SLGs bei einer Wellenzahl um ca. 2700 cm^{-1} (siehe Details in VI.2) die Position der 2D-Peaks erkennen, welche charakteristisch für SLG ist. Außerdem kann man aus der Abwesenheit der D-Mode ableiten, dass die vorliegenden Monolagen eine gute Qualität aufweisen.

Nach der gemeinsamen Bestrahlung weist die AFM-Messreihe in Abbildung VI.10 ionen-

Substrat	2D-Peak-Position [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]
SrTiO_3 (100)	2688,2	7,3
TiO_2 (100)	2682,2	7,1
Al_2O_3 (1102)	2682,4	8,7
SiO_2/Si	2683,9	8,3

Tabelle VI.2.: 2D-Peak-Positionen aus den Raman-Spektren in Abbildung VI.9 mit den entsprechenden FWHM.

induzierte Defekte auf allen Oberflächen auf. In Abbildung VI.10(a) ist eine Graphen/ SrTiO_3 -Probe dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die beiden Schichtübergänge von FLG \rightarrow SLG und von SLG \rightarrow Substrat. Die statistische Auswertung zeigt, dass jeder Ioneneinschlag auf dem SLG-Gebiet zu den dargestellten Faltungen führt. Auf dem Substrat führen die Ioneneinschläge zu den bekannten Ionenspuren [6, 9]. Auf FLG entstehen kontinuierliche Ionenspuren mit ähnlichen Längen jedoch fast doppelt so breit wie die,

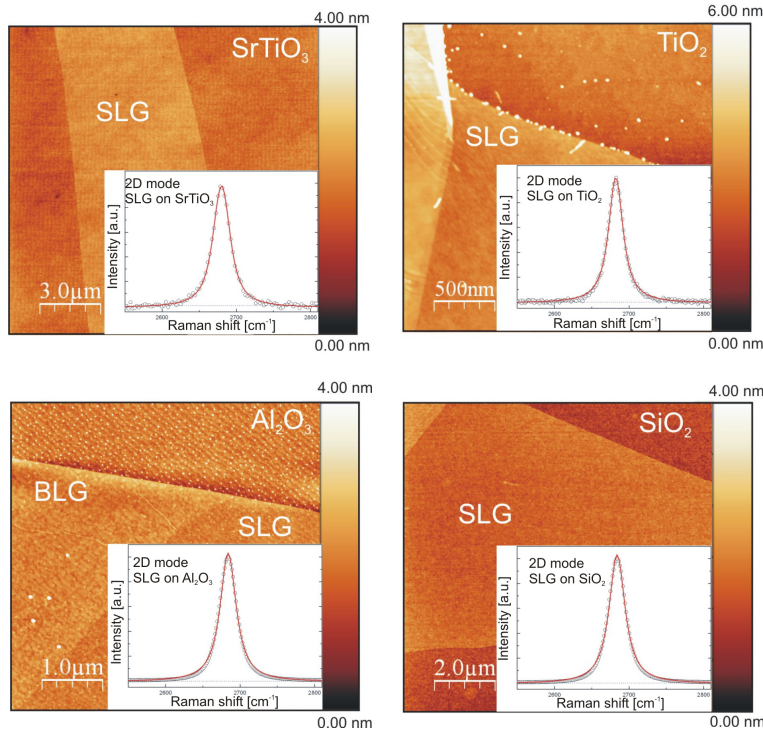


Abbildung VI.9.: AFM-Messungen und Raman-Spektren von unbestrahlten Proben: Gr/SrTiO₃, Gr/TiO₂, Gr/Al₂O₃ und Gr/SiO₂/Si. Die Raman-Spektren stellen die charakteristischen 2D-Peaks dar, die den Nachweis von Monolagen liefern. Die Ramanspektren wurden mit einem LabRam Micro-Raman (Jobin Yvon/Horiba) Spectrometer mit der Wellenlänge 514,5 nm (entspricht E=2,41 eV) (Argon Ionen Laser) bei einer optischen Leistung bis max. 5 mW aufgenommen. Die Messparameter der AFM-Messungen sind: $f_d = 292$ kHz, $V_d = 223$ mV, $V_{AS} = 1,4$ V und $R = 1$ Hz.

die auf dem Substrat entstehen. Der Ionenstrahl auf dieser Oberfläche wird durch den schwarzen Pfeil angedeutet. Abbildung VI.10(b) zeigt eine bestrahlte Graphen/TiO₂-Oberfläche. Wieder treten nur auf SLG-Faltungen auf, wobei die Ränder der aufgeklappten Flächenkanten im Detail etwas "ausgefranst" und mit reichlich Adsorbat dekoriert sind. Letzteres ist bereits auf der unbestrahlten Probe (siehe Abbildung VI.9) nachgewiesen worden. Auch hier bricht die Faltungsproduktion ab, sobald der Übergang zu FLG erfolgt. Abbildung VI.10(c) stellt eine bestrahlte Graphen/Al₂O₃-Oberfläche dar, die ebenfalls Faltungen auf SLG aufweist. Hierbei fällt auf, dass die Gesamtfläche der Faltungen im Vergleich zu den übrigen Proben größer ausfällt. Eine Auswertung über die Flächengröße der Faltungen in Graphen auf den hier untersuchten Substrat-Oberflächen kann aus Abbildung VI.11 entnommen werden.

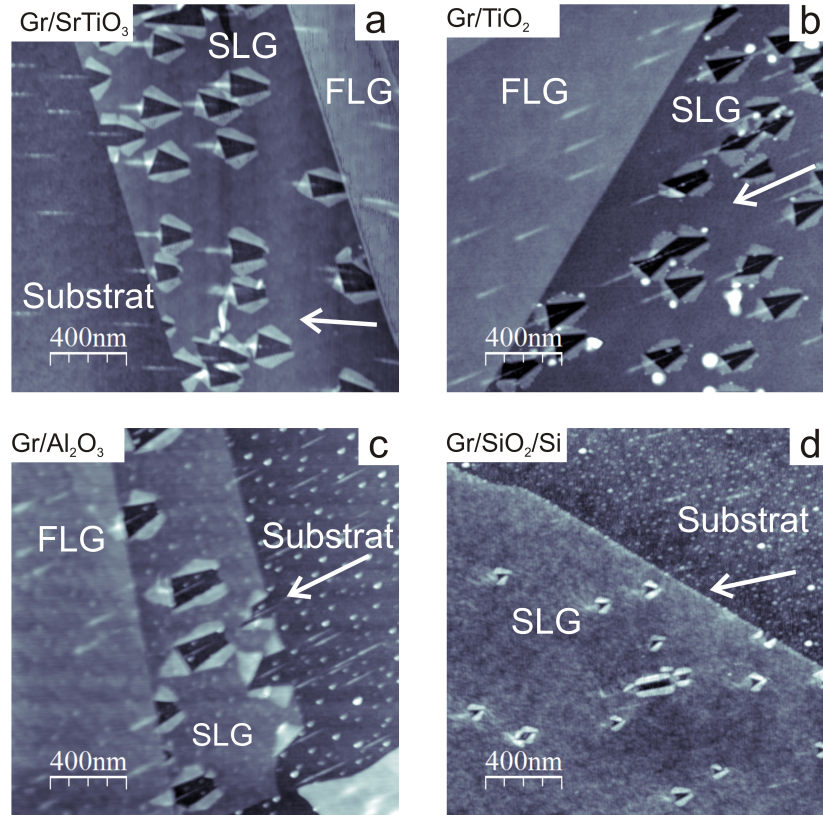


Abbildung VI.10.: AFM-Messung von bestrahlten Proben mit (Xe^{23+} , $E=92$ MeV). Alle Proben weisen charakteristische Faltmuster auf Graphen auf. Die schwarzen Pfeile stellen jeweils die Richtung der einfallenden Ionen dar. Die AFM-Messparameter sind $f_d=262$ kHz, $V_d=771$ mV, $V_{AS}=0,98$ V und $R=1$ Hz. Die dargestellte Abbildung wurde aus der entsprechenden Publikation [11] entnommen.

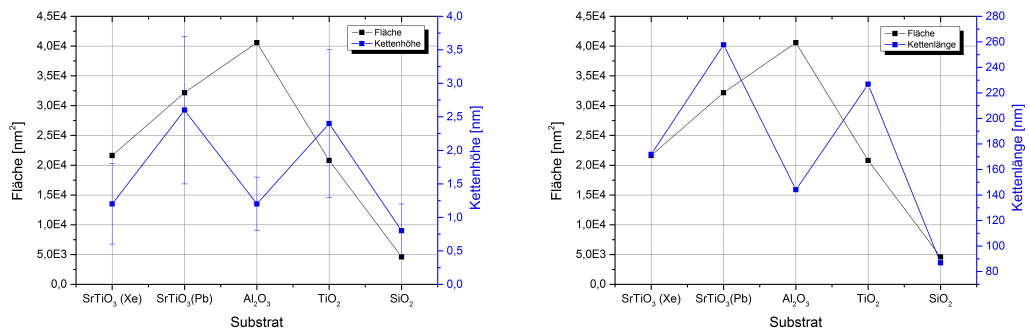


Abbildung VI.11.: Auswertung der Faltungsflächen auf Graphen in Abhängigkeit der Substrate: (links) mit der mittleren Hügelketten-Höhe, (rechts) mit der mittleren Länge der Hügelketten.

$\Theta=1^\circ$

Die in Abbildung VI.10 vorgestellten Proben belegen, dass sich die Flächengröße und Struktur der Faltungsdefekte von Material zu Material unterscheiden kann. Eine weitere Bestrahlungsreihe wurde auch unter einem Winkel von $\Theta=1^\circ$ durchgeführt. Die beteiligten Proben waren dabei frisch präpariertes Graphen/SrTiO₃, Graphen/TiO₂ und Graphen/SiO₂. Abbildung VI.12 zeigt eine bestrahlte Graphen/SrTiO₃-Oberfläche. Hierbei

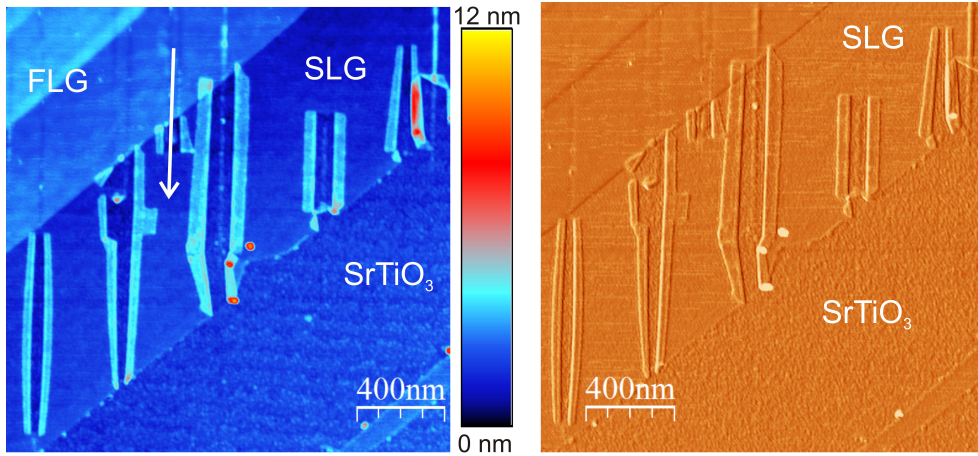


Abbildung VI.12.: Links: Topographie einer Graphen/SrTiO₃-Oberfläche. Ioneninduzierte Faltungen nach Bestrahlung unter $\Theta=1^\circ$, wobei die Richtung durch den weißen Pfeil angedeutet wird. Rechts: Phasenbild. AFM Messparameter: $f_d=263$ kHz, $V_d=205$ mV, $V_{AS}=1,89$ V und $R=1$ Hz.

fallen als Erstes die länglichen Faltungsdefekte auf der SLG auf, die quer über die 2000×2000 nm² große Topographie verlaufen. Die obere Kante dieser SLG grenzt dabei an eine FLG. Typische Stufenkanten von SrTiO₃ sind auf der ansonsten sehr sauberen Oberfläche gut zu erkennen. Störende Einflüsse durch Oberflächenadsorbate sind geringfügig nur an einigen Graphen-Schichtkanten vorhanden. Ferner erkennt man, dass die Faltungen immer aus insgesamt zwei zumeist gleich großen, zur Seite umgeklappten Teilen bestehen, wobei die Faltkanten häufig nicht exakt parallel bezüglich ihrer Hauptachse (parallel zur Bestrahlungsrichtung) stehen. Anders als bei den steileren Einfallswinkeln sind die Richtungen der Faltkanten hierbei immer entlang der Ionenspuren orientiert. Die Gesamtlänge der Faltungsdefekte hängt mit dem Einfallswinkel der Ionen zusammen und wird zuletzt nur durch die Ausmaße der Monolage begrenzt. Die typische Breite dieser Faltungen beträgt zwischen 50 und 80 nm, dagegen erreichen die Längen der Faltkanten ca. (755 ± 187) nm. Beim Vergleich mit früheren Studien [7] fällt auf, dass die gemessenen Längen für die Spuren mit $l=(605 \pm 57)$ nm im Mittel um ca. 127 nm zu lang sind. Auch die Anzahl der gemessenen Defekte pro μm^2 fällt geringer als die Nominalfluenz aus, so dass der Bestrahlungswinkel unter Ausnutzung von Gl. VI auf $\Theta_{kor}=0,7^\circ$ korrigiert

werden muss. Der Vergleich zwischen Spurlänge und Faltungslänge zeigt prinzipiell eine Diskrepanz, die auch schon bei den komplizierteren Faltmustern (z.B. Abbildung VI.8) beobachtet wurde. Die beiden Faltungsdefekte am rechten Bildrand (siehe Abb. VI.12) erscheinen nur halb so lang wie die nachfolgenden Faltungen, da die entsprechenden Ionen zur Erzeugung dieser Strukturen bereits einige hundert Nanometer vor der SLG-Schichtkante in das Substrat (schwach sichtbar) eingedrungen sind. Auf der anderen Seite kann man auch beobachten, dass Ionenspuren eine komplette SLG durchqueren und dabei lange Faltungen bis zur Schichtgrenze produzieren und auch noch bis in Regionen hineinreichen, wo nur noch FLG existiert. Allerdings werden in einer FLG-Region deutlich

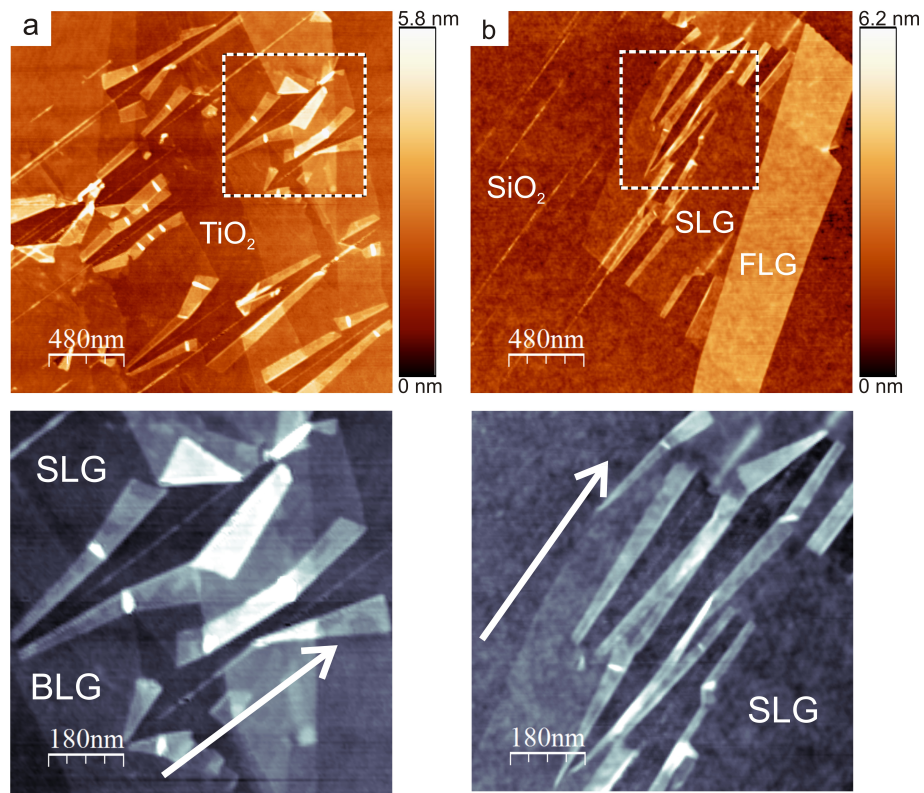


Abbildung VI.13.: Gefaltete Monolagen auf TiO_2 und SiO_2 nach der Bestrahlung unter $\Theta=1^\circ$. Verschieden dicke Graphenschichten gehen ineinander über (im Übersichtsbild). Keine parallelen Faltungskanten aufgrund des Ioneneinschlags in verschiedenen höheren Graphenlagen. Einschlagzone beginnt mit BLG, dann SLG und endet bei FLG. Messparameter: $f_d=259\text{ kHz}$, $V_d=423\text{ mV}$, $V_{AS}=1,1\text{ V}$ und $R=01\text{ Hz}$.

seltener Faltungen induziert als auf SLG. Häufig sieht man etwas breitere Ionenspuren, die eine vergleichbare Struktur haben, wie sie üblicherweise auf den streifend bestrahlten HOPG-Oberflächen auftreten können (vgl. [10]). Faltungen, die beispielsweise auf einer SLG produziert werden, können auch in dickeren Schichtbereichen wie beispielsweise

se *bi-* oder *few layer graphene* fortgesetzt werden. Die Faltungen können dabei in ihrer Form und Ausrichtung stark beeinflusst werden. Letzteres kann man besonders gut in Abbildung VI.13 erkennen. Dort wird die ioneninduzierte Modifikation unter $\Theta=1^\circ$ unterschiedlicher Graphen-Regionen auf zwei verschiedenen Substraten, (a) TiO_2 und (b) SiO_2 präsentiert. Wie auf Graphen/ SrTiO_3 gibt es bei beiden Schichtsystemen Faltungen, die aus maximal zwei umgeklappten Flächen pro Defekt bestehen. Auch gibt es in beiden Fällen kaum einen Faltungsdefekt, der sich vollständig ausbilden kann, da die Abstände der benachbarten Graphen-Regionen kürzer sind als die auftretenden Defektlängen. Um die Details besser erkennen zu können, ist in Abbildung VI.13 die in (a) markierte Region vergrößert dargestellt. Darin sieht man eine Faltung, die von einer BLG- in eine SLG-Region übergeht und dabei die Faltkanten knickt. Ähnlich verhält es sich auch mit diesen Übergängen bei Graphen/ SiO_2 (siehe Markierung in (b)). Die statistische Auswertung über die Anzahl der Defekte führt auch hier dazu, dass die Einfallswinkel im Fall von Graphen/ TiO_2 ($\Theta_{kor}=0.7^\circ$) und Graphen/ SiO_2 ($\Theta_{kor}=0.5^\circ$) korrigiert werden müssen.

VI.2.1. Diskussion der Resultate

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus dem ersten Teil der Bestrahlungsexperimente an Graphen analysiert. Dabei werden am Beispiel von Gr/ SrTiO_3 unter anderem der Zusammenhang zwischen den Faltpatterns und dem Einfallswinkel, der Faltungsmechanismus und welche Prozesse bei der Entstehung der Faltungen beteiligt sein könnten diskutiert.

VI.2.1.1. Zusammenhang zwischen den Faltpatterns auf Graphen und dem Einfallswinkel der Ionen

Wie die experimentellen Daten belegen, hat die Wahl des Substratmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die Größe und Form der Faltungsdefekte auf Graphen. Trotz der Unterschiede in Größe und Form der beobachteten Faltungen sind die Grundmuster dieser Defekte einander sehr ähnlich. In Abbildung VI.14 sind daher alle auftretenden Faltpatterns auf Graphen unabhängig vom Substratmaterial (mit Einschränkungen bei Graphen/ SiO_2) schematisch als Funktion des Einfallswinkels dargestellt. Dabei erkennt man eines ganz klar; je flacher der Bestrahlungswinkel bezüglich der Probenoberfläche ist, umso größer die Flächenzunahme der Faltpatterns. Bei den oben dargestellten Mustern handelt es sich um solche, die nur auf den SLGs auftreten. Faltungen auf BLG oder FLG wurden nicht berücksichtigt. Das hängt unter anderem damit zusammen, dass die Effizienz, mit der die Faltungen auf SLG induziert werden, praktisch $\eta=1$ ist, d.h. je-

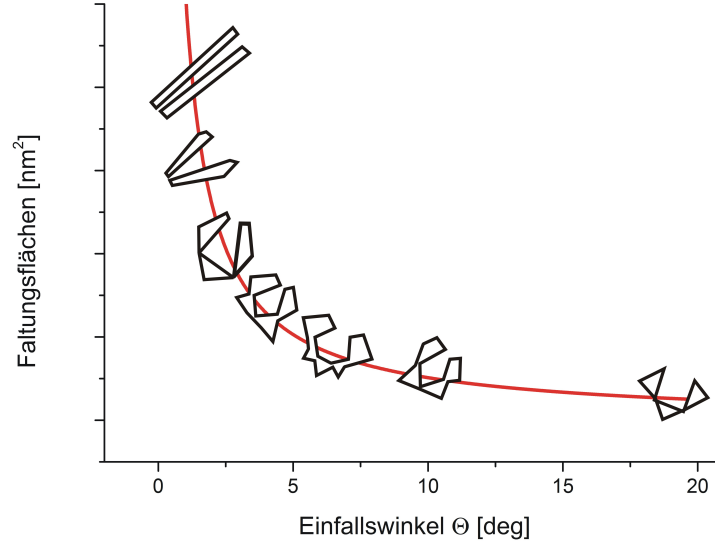


Abbildung VI.14.: Schematische Darstellung der ioneninduzierten Faltungsmuster auf einer Monolage Graphen in Abhängigkeit des Bestrahlungswinkels Θ . Die rote Kurve entspricht der Fitkurve aus Abbildung VI.15.

des auftreffende Ion produziert genau ein komplettes Faltungsmuster. Bei einer weiteren Lage Graphen (BLG) nimmt die Effizienz auf ungefähr $\eta=0,5$ ab. Außerdem erscheinen die Muster weniger symmetrisch als auf einer reinen SLG (vgl. z.B. Abbildung VI.13). Ab drei Lagen (FLG) treten nur noch selten Faltungen auf, z.B. nur noch als Fortsetzung an Grenzgebieten (SLG/FLG). Auch die Muster der Faltungen ändern ihre Gestalt als Funktion des Einfallswinkels. Letzteres hängt mit Anzahl der Faltflächen in einem Defekt zusammen. Die maximale Anzahl von Faltungen pro Defekt ist fünf und wird nur bei einem Einfallswinkel von $\Theta=(5-6)^\circ$ erreicht. Die minimale Anzahl von Faltungen ist zwei, welche nur ab $\Theta \leq 2^\circ$ auftreten können. In Abbildung VI.15 wird die Auswertung der Faltungsflächen in Abhängigkeit vom Bestrahlungswinkel für Gr/SrTiO₃ dargestellt. Für die Berechnung der Faltungsflächen wurde die *flooding*-Funktion der Software WsXM [77] verwendet. Dabei wird quasi die AFM-Topographie geflutet, so dass höher liegende Bereiche wie z.B. ein Faltungsmuster von der Software automatisch als Fläche erfasst werden (in Abb. VI.15 exemplarisch gezeigt). Dabei wurde jede Faltung ganz individuell behandelt. Trotzdem stellen die berechneten Flächen nur Näherungswerte dar, da die aufgeklappten Faltungsflächen in der Realität nicht einfach eine Ebene, die auf einer anderen Ebene aufliegt, also keine Bi-Lage, repräsentieren. Die Flächenänderung bei

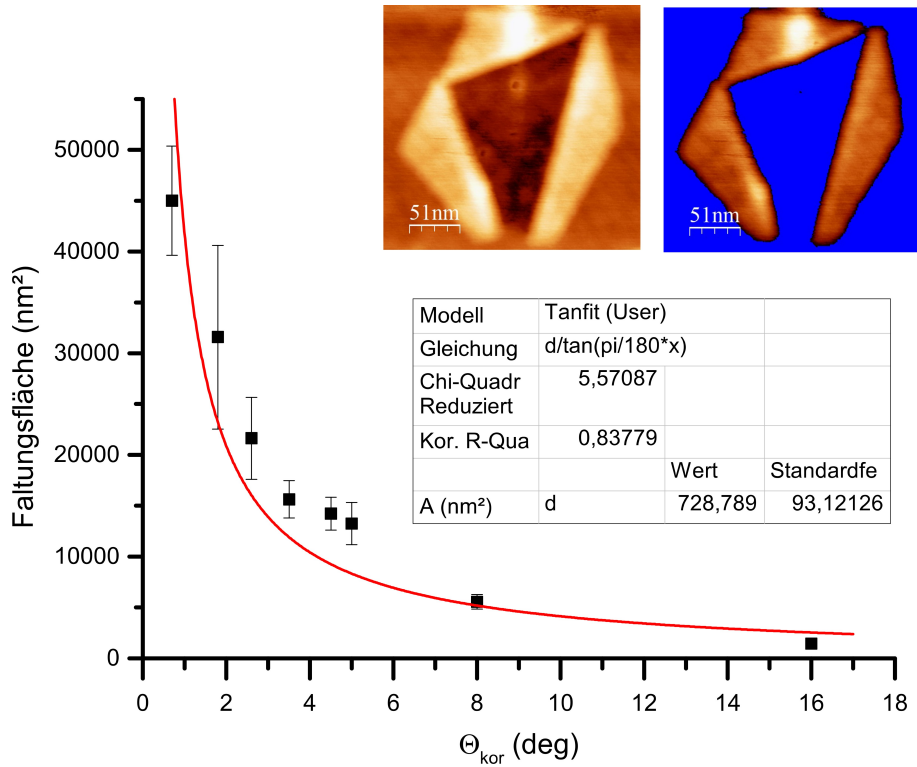


Abbildung VI.15.: Darstellung der Faltungsfläche auf Gr/SrTiO₃ als Funktion des Winkels. Die Fitkurve ist in rot dargestellt. Die Fitfunktion ist in der Legende angegeben.

den Faltungen kann daher nicht bei allen Winkeln gut beschrieben werden. Wie bereits oben festgestellt, nimmt die Fläche der auf die Monoschichten induzierten Faltungen zu, je flacher der Bestrahlungswinkel wird. Dieser Trend erinnert stark an frühere Bestrahlungsergebnisse (vgl. [6, 9, 10, 7]), bei denen die Länge der induzierten Ionenspuren auch vom Bestrahlungswinkel abhing. Die Fitkurve in Abbildung VI.15 wird durch die Gleichung II.16 beschrieben. Faltungen auf Gr/TiO₂, Gr/Saphir und Gr/SiO₂ folgen prinzipiell dem gleichen Trend (hier nicht dargestellt). Bei den schematisch dargestellten Faltungsmustern in Abbildung VI.14 fehlt ein wichtiges Detail, nämlich dass jede Faltung durch jeweils eine Ionenspur begleitet wird. Die Länge dieser Spuren ist im Wesentlichen vom Bestrahlungswinkel und Substratmaterial abhängig. Abbildung VI.16 zeigt die Längenauswertung der Tracks, die sich innerhalb einer Faltung auf Gr/SrTiO₃ befinden. Die Kurvenanpassung führt zu einem Fitparameter mit $d=5.6$ nm. Hingegen ist $d \approx 8$ nm auf SrTiO₃-Proben ohne Graphen [9]. Die Flächengröße der Faltungen korreliert damit direkt mit der Spurlänge auf dem Substrat.

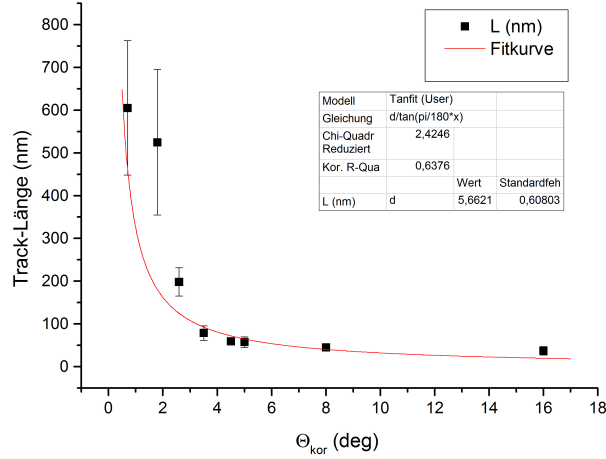


Abbildung VI.16.: Darstellung der Längenauswertung als Funktion des Bestrahlungswinkels von Spuren, die sich innerhalb einer Faltung auf SrTiO₃ befinden. Die Fitkurve ist in rot dargestellt. Die Fitfunktion ist in der Legende angegeben.

VI.2.1.2. Der ioneninduzierte Faltungsmechanismus auf Graphen

Wenn Graphen auf einem SrTiO₃-Substrat senkrecht zur Oberfläche mit ≈ 100 MeV SHI bestrahlt wird, dringen die Ionen durch das Graphen und weiter in das Substrat ein. Dabei wechselwirken die Ionen fast ausschließlich über die elektronische Anregung mit dem Substrat (vgl. Abschnitt II.3). Wie in Abbildung VI.4 dargestellt, können individuelle und stochastisch verteilte Hügel (*nanodots*) auf dem Substrat entstehen. Dabei können sich *nanodots* unterhalb einer SLG befinden und die Schichten von unten durchdrücken. Ansonsten sind in der verwendeten Messmethode bzw. Messauflösung keine Schädigungen auf den Graphenschichten zu erkennen. Im Gegensatz dazu können SHIs, wie in dieser Arbeit demonstriert, ab $\Theta \leq 20^\circ$ bis zu ganz flachen Bestrahlungswinkeln ($\Theta=1^\circ$) Risse und Faltungen bis zu $1\mu\text{m}$ Länge in Graphen produzieren.

In diesem Abschnitt geht es im Wesentlichen um die Fragestellung, ob ein einzelner *nanodot* in der Lage wäre, eine SLG durchzureißen. Die Bruchfestigkeit einer defektfreien Monolage wurde bei so genannten *indentation*-Experimenten mit einem AFM Cantilever auf $\sigma_{max}^{2D}=55$ N/m bestimmt [100], welche einem Young-Modul von $E \simeq 1$ TPa für Graphen entspricht [37]. Aus den AFM-Messdaten ($\Theta=1^\circ$) kann eine obere Grenze für die von den ioneninduzierten Hügeln verursachte Dehnung der SLG bestimmt werden. Für die Bestimmung der Dehnung von $\epsilon = \sigma/E = \Delta l/l_0$ wurde ein lineares Modell angewen-

det. Dabei stellt die Breite des freigelegten Bereiches durch die zur Seite umgeklappten

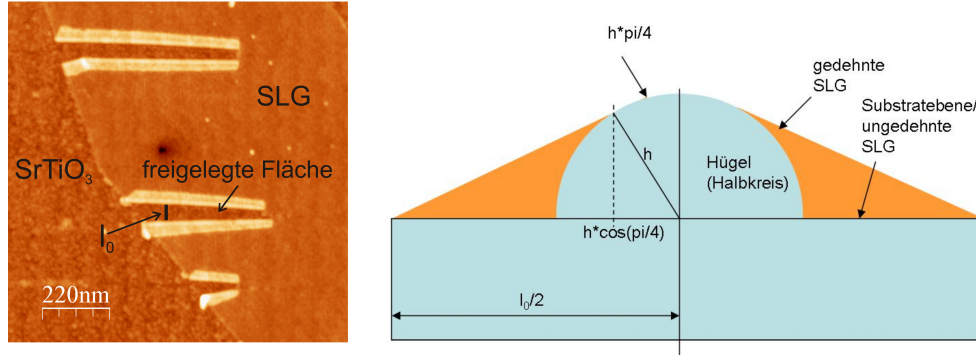


Abbildung VI.17.: (Links) Graphen/SrTiO₃ bestrahlt mit Xe²³⁺ bei 91 MeV unter $\Theta=1^\circ$. Die Ionen kommen hier von links. Basierend auf über 40 Faltungen wurden die mittlere Breite l_0 und die mittlere Hügelhöhe h zur Bestimmung von ϵ gemessen. (Rechts) Skizze zur Bestimmung Δl .

Faltungen (siehe Markierung Abb. VI.17) ein direktes Maß für die ursprüngliche Breite von $l_0=60$ nm (weiße Linie) einer ungedehnten Monolage dar. Nimmt man eine mittlere Hügelhöhe von $h \leq 4$ nm für die Ionenspuren an, dann ergibt sich für die gedehnte SLG ein $\Delta l=4,7$ nm und damit ist $\epsilon=7.6\%$. Dieser Anteil liegt eindeutig unterhalb der typischen Inelastizitätsgrenzen von 10%-14% für graphitische Nanomaterialien [165]. Allerdings kann der Hügel die Materialverdampfungstemperatur erreichen und würde dann einen starken Druck auf das SLG ausüben und damit die bereits geschwächten Bindungen aufbrechen. Während die Größe der Hügel vergleichbar mit den Abmessungen einer AFM-Spitze ist, entspricht die Geometrie einer kreisförmigen Membran, die entlang ihres Umfangs festgehalten wird. Daher kann man den Ansatz nach LEE et al. anwenden, um in Abhängigkeit des Druckes die maximale mechanische Spannung des Graphens an der höchsten Stelle eines Nanodots durch

$$\sigma^{2D} = \sqrt{\frac{prE^{2D}}{2}} \simeq 29 \text{ N/m}, \quad (\text{VI.2})$$

abzuschätzen, wobei E^{2d} der zweidimensionale Elastizitätsmodul (*Young Modul*) ist und aus dem E^{3D} -Wert durch Multiplikation mit der nominalen Dicke einer Monolage (3,35 Å) hergeleitet ist. Der Hügelsradius wird mit r bezeichnet, der Druck mit $p = \rho RT=1,25$ GPa, die maximale Temperatur mit $T_{boil}^{SrO}=3300$ K und die allgemeine Gaskonstante mit $R=80 \text{ J}/(\text{K kg})^{-1}$. Die maximale mechanische Spannung des Graphens an der höchsten Stelle eines Nanodots ist kleiner als die maximale Spannung für eine frei-

hängende SLG-Schicht σ_{Max}^{2D} nach [100]. Daraus lässt sich schließen, dass das Graphen von einem einzelnen Hügel nicht durchbrochen werden kann.

Hierbei sollte noch erwähnt werden, dass σ^{2D} signifikant kleiner als die maximale Spannung für eine freihängende SLG-Schicht σ_{Max}^{2D} ist.

Ein direktes Zusammenspiel zwischen der ioneninduzierten elektronischen Anregung und dem hochschießenden Hügel kann ausgeschlossen werden, da zwischen jeglichen elektronischen Prozessen in entweder Graphen oder dem Substrat (in der Größenordnung einiger fs) und der Entstehung von Hügeln (Zeitskala ≈ 10 ps [115]) eine erhebliche zeitliche Lücke existiert. Weder die Bestrahlung von Graphen mit 0,7 MeV Protonen [157] noch Bestrahlungen in streifenden Winkeln von Graphit mittels SHI [10, 97] führten bisher zu den beobachteten ioneninduzierten Faltungen. Daher kann man schlussfolgern, dass ein Hügel allein das Graphen nicht zerreißen kann. Andererseits ist die Faltung auch nicht ein direktes Resultat aus der Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Ion. Um den

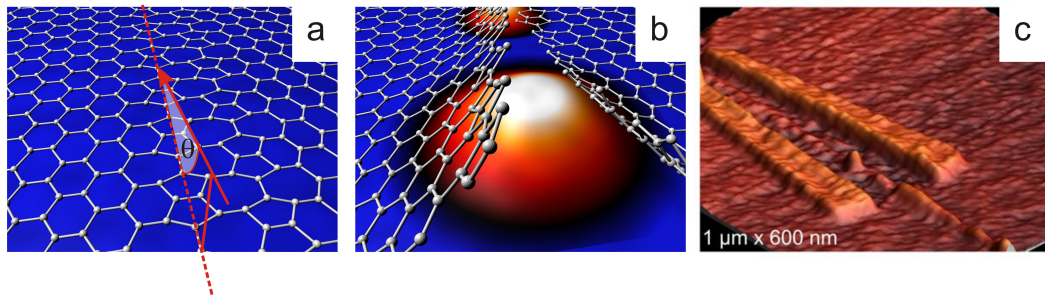


Abbildung VI.18.: Darstellung einer möglichen Defektbildung in Graphen durch eine Bestrahlung mit SHI unter streifendem Winkel. Bild (a): Ein SHI dringt in das Graphen ein und überträgt dabei einige hundert eV in jede Einheitszelle. Eine mögliche Konsequenz könnte die Bildung von Pentagon-Heptagon-Paaren sein, die wie ein *Reißverschluss* durch die anschließenden Anregungsprozesse im Substrat aufgebrochen werden können (siehe Bild (b)). Der effektive Radius der elektronischen Anregung ist dabei in der Größenordnung einiger nm. Bild (b): Ein Iontentrack reißt die bereits instabile hexagonale Gitterstruktur von Graphen auf. Bild (c) Darstellung einer Pseudo-3D AFM-Aufnahme von einer gefalteten SLG mit dem entsprechenden *ion track* in der Mitte, wobei die Höhenskala von 0 bis 2,1 nm reicht. Diese Abbildung wurde aus [12] entnommen und um Bild (c) erweitert.

Faltungsmechanismus besser zu verstehen, muss man die Bestrahlung unter streifendem Ioneneinfall genauer betrachten. Bei $\Theta=1^\circ$ durchquert ein Ion mindestens 30 Kohlenstoffbindungen. Die hohe Ladungsdichte bietet über die elektronische Anregung einen Kanal zur Energiedissipation. Rechnungen haben gezeigt, dass dabei die von den Protonen auf die Kohlenstoffatome übertragene Energie schnell bis zu 50 eV betragen kann. Die Mindestenergie, um ein Atom aus dem sp^2 -hybridisierten Graphen herauszuschlagen, beträgt 15-20 eV [22] und die typischen Energien zur Defektbildung wie beispielsweise Pentagon-

Heptagon-Rekonstruktionen in einem defektfreien Monolayer sind zwischen 5-7 eV [110]. Daher ist sehr wahrscheinlich, dass ein Ion Multi-Defekte entlang der Flugbahn des Ions in die SLG induziert (siehe Abbildung VI.18), die dann durch die Auswirkung der folgenden Anregungsprozesse wie ein *Reißverschluss* wirken. Wie sich die elastischen Eigenschaften von Graphen während einer SHI-Bestrahlung verändern, ist zwar unbekannt, aber von den Kohlenstoff-Nanoröhrchen weiß man, dass die Zugfestigkeit um einen Faktor 2 reduziert wird [143, 174].

VI.2.1.3. Welche Rolle spielt interkaliertes Wasser?

Im letzten Abschnitt wurde erwähnt, dass das Material der ioneninduzierten Hügel infolge der Anregungsprozesse auf dem Substrat die Verdampfungstemperatur erreichen kann und damit auch einen starken Druck auf eine SLG ausüben kann. Anknüpfend daran gibt es einen weiteren Aspekt, der beim Faltungsprozess bisher noch nicht diskutiert wurde. Die Existenz eines möglichen *Interlayers* zwischen Substrat und Graphen, welcher den oben beschriebenen Faltungsprozess durchaus unterstützen könnte. Bei diesem *Interlayer* könnte es sich um die Interkalation von molekularem Wasser handeln. In Abbildung VI.20 werden einige AFM-Messungen vorgestellt, bei denen die *Interlayer* als inselartige Strukturen sichtbar sind. Abbildung VI.19 zeigt eine Graphen/SrTiO₃-Oberfläche,

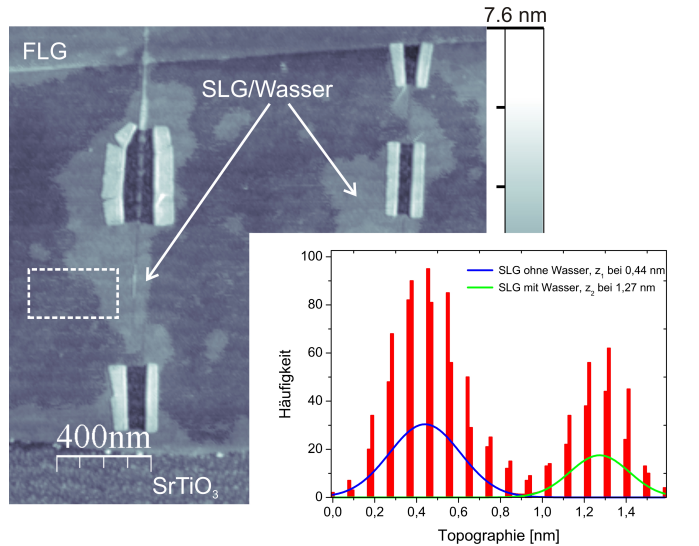


Abbildung VI.19.: Der hydrophile Charakter einer bestrahlten Gr/SrTiO₃-Probe (Topographie und Höhenverteilung). Ein Höhenhistogramm von dem markierten Bereich in der Topographie zeigt eine Höhendifferenz zwischen SLG mit Wasser und SLG ohne Wasser von 0,88 nm. Messparameter: $f_d=263$ kHz, $V_d=205$ mV, $V_{AS}=1,9$ V und $R=1$ Hz.

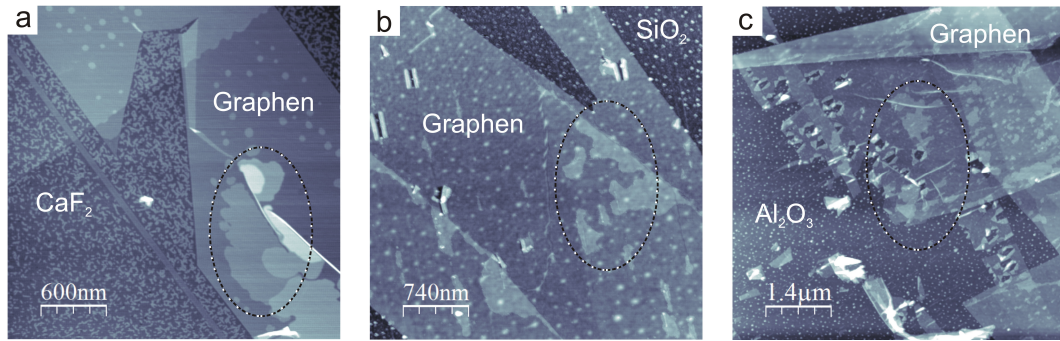


Abbildung VI.20.: Graphen-Flocken mit Wasseranlagerungen auf drei verschiedenen Substraten (CaF_2 , SiO_2 und Al_2O_3). Messparameter: $f_d = 275$ kHz, $V_d = 205$ mV, $V_{AS} = 1$ V und $R = 1$ Hz

die nach einer Bestrahlung mit SHI unter einem streifenden Winkel mittels AFM analysiert wurde. Dabei konnten die in der Abbildung mit Pfeilen markierten Bereiche als Wasseranlagerungen identifiziert werden. Auffällig ist hierbei, dass diese Anlagerungen insbesondere um die Faltungsdefekte herum und entlang der Ionenspuren konzentriert sind. Eine Höhenanalyse zwischen der SLG-Region mit und ohne Wasseranlagerung (siehe Markierung) liefert eine relative Höhendifferenz von 0,88 nm, welche die Schichtdicke einer SLG überschreitet. Auf die Wasseranlagerung unter Graphen trifft man häufiger, wie die folgenden Beispiele in Abbildung VI.20(a)-(c) belegen. Sie zeigen exemplarisch drei verschiedene Substrate (CaF_2 , SiO_2 und Al_2O_3), die relativ großflächige Graphen-Flocken mit Wasseranlagerungen unterhalb der Schicht aufweisen. Allerdings korrelieren die hier gezeigten Wasserinseln nicht mit den ioneninduzierten Defektstellen wie im Falle von Graphen/ SrTiO_3 . Welche Rolle das interkalierte Wasser bei der Defektbildung spielt und wie das Zusammenspiel von Graphenschicht und Substrat ist, soll im Folgenden kurz diskutiert werden.

Bei der Wechselwirkung von Wasser mit Oberflächen stößt man zwangsläufig auf den Begriff der Hydrophobizität, welche ein Maß für die Wasserabweisung auf einem festen Material beschreibt. Die Hydrophobizität eines Substrates kann am einfachsten mit einem Tröpfchentest bestimmt werden. Dabei wird ein kleiner Tropfen Wasser aus einer Pipette auf die Oberfläche abgelassen. Es bildet sich zwischen Kontaktlinie (siehe Abb. VI.21) und Tröpfchenrand ein Winkel, der als Kontaktwinkel (auch Benetzungswinkel) bezeichnet wird. Die Größe des Kontaktwinkels hängt von der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Wassertropfen an der Berührungsfläche ab. Je geringer diese Wechselwirkung ist, desto größer der Kontaktwinkel. In [172] wird gezeigt, dass die Oberflächenenergie eines Substrats anhand des Kontaktwinkels berechnet werden kann. Mikroskopisch betrachtet wird die Kontaktlinie auf einer Längenskala unterhalb

von 100 nm zu einer Kontaktregion. In dieser geht bei partiell benetzenden Flüssigkeiten ein ultradünner Prekursorfilm kontinuierlich in das makroskopische Tropfenprofil über. Dieser Effekt wird in der Literatur über hydrodynamische Modelle als Derjaguin oder Trennungsdruck beschrieben [85, 154]. Abhängig von der Wechselwirkung mit den Grenzschichten (fest, flüssig oder gasförmig) können sich dabei Transporteigenschaften bzw. Prekursorfilmdicke und Kontaktwinkel des Tropfens ändern. Der Wasserfilm besteht oft

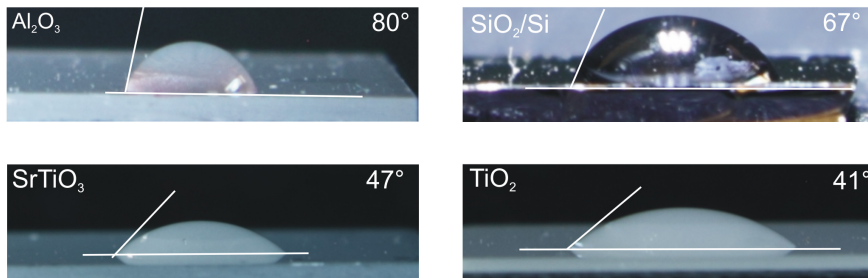


Abbildung VI.21.: Kontaktwinkelmessungen zwischen Wassertropfen und verschiedenen Substraten. Auffallend ist hierbei, dass Al_2O_3 mit 80° fast zum hydrophoben Typ gehört, danach kommt SiO_2/Si mit 67° , dann SrTiO_3 mit 47° und zuletzt TiO_2 mit 41° .

aus mehreren Monoschichten und bildet sich vorzugsweise auf hydrophilen Oberflächen. Ist der Kontaktwinkel gegenüber Wasser um 0° herum, so wird die Oberfläche als hydrophil bezeichnet. Ist der Kontaktwinkel um 90° , spricht man von einem hydrophoben Charakter bzw. superhydrophoben Charakter, wenn der Kontaktwinkel größer als 90° ist. Wird eine Oberfläche von einem Tropfen Wasser (oder generell von einer Flüssigkeit) benetzt, lässt sich der Kontaktwinkel wie in Abbildung VI.21 gezeigt mit Hilfe einer Kamera bestimmen [44]. Die hier gemachten Aufnahmen zeigen, dass alle vier untersuchten Proben zum hydrophilen Typ gehören. Dabei ist Al_2O_3 das am geringsten hydrophile Substrat, da der Kontaktwinkel von 80° beinahe schon auf einen hydrophoben Charakter deutet, gefolgt von SiO_2/Si mit einem Kontaktwinkel von 67° , SrTiO_3 mit 47° und TiO_2 mit nur 41° .

In Abbildung VI.11 sind Auswertungen von Faltungsflächen in Graphen, die auf den gleichen Substraten präpariert waren, wie oben dargestellt. Die Auswertung zeigt, dass insbesondere Al_2O_3 die größten Faltungsflächen besitzt. Allerdings korrelieren mit diesem Resultat weder besonders lange Hügelketten, noch eine sehr hohe mittlere Hügelhöhe. Eine mögliche Erklärung könnte daher der fast schon hydrophobe Charakter von Al_2O_3 sein. Die Grundidee ist hierbei, dass wenn sich das Substrat durch die im Ab-

schnitt II.2 eingeführten Wechselwirkungsprozesse lokal bis auf die Schmelztemperatur des Substrates aufheizt, kann es zu einem abrupten Verdampfen des Wassers führen und einen enormen Druck unterhalb einer SLG aufbauen. Ein *Thermal Spike* (siehe Abschnitt II.2.2) erreicht nach 10 ps die Schmelztemperatur eines typischen Dielektrikums [115]. Die Schmelztemperatur von beispielsweise SrTiO_3 beträgt 2080°C [56]. Wasser erreicht bereits bei $T=374^\circ\text{C}$ den kritischen Punkt, bei dem keine Unterschiede mehr zwischen flüssigen und gasförmigen Zustand von Wasser herrschen (überkritisches Wasser). Aus dem Phasendiagramm von Wasser [62] geht hervor, dass bei 2000°C ein Druck von ca. 600 kbar erreicht wird. Bei dieser Temperatur hat die Spaltung von Wasser schon begonnen und beträgt ca. 8%. Der Druck entspricht etwa der Größenordnung, der für die Produktion eines Nanodots (1,25 GPa) benötigt wird. Kombiniert man diese Überlegung mit dem Erklärungsansatz für den Faltungsprozess aus dem letzten Abschnitt (vgl. VI.2.1.2), kommt man zu dem Schluss, dass ein dünner Wasserfilm als *interlayer* zwischen Substrat und Graphen durchaus den nötigen Druck bzw. die Kraft aufbringen kann, um die beobachteten Faltungen auf Graphen einzuleiten.

Um die Rolle des Wassers als *interlayer* auch experimentell zu verifizieren, wurden zwei frisch präparierte Graphen/ SiO_2 -Proben mit I^6 -Ionen bei $E_{\text{Kin}}=23$ MeV unter 1° am 6,0 MV Tandem Van de Graaff Beschleuniger des Institut Ruđer Bošković (IRB) bestrahlt. Während eine der Proben ausgeschleust und mittels ex situ AFM analysiert wurde, ist die zweite Probe in situ für 4 h bei $T=400^\circ\text{C}$ ausgeheizt, bestrahlt und anschließend mittels ex situ AFM analysiert worden. Wie man in Abbildung VI.22¹ klar

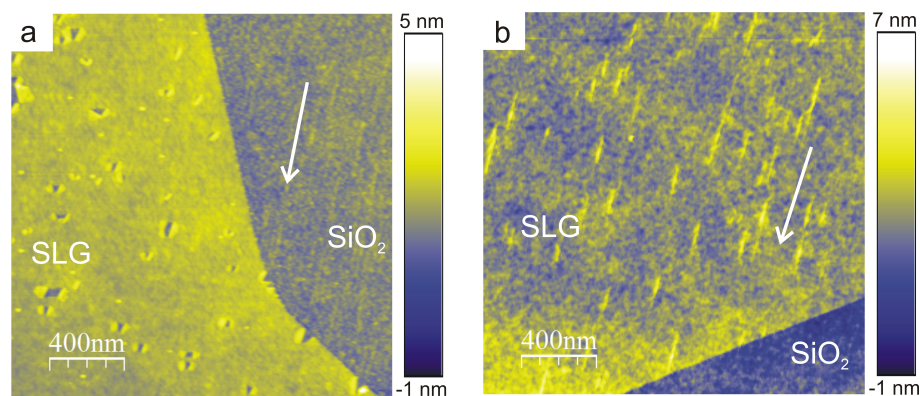


Abbildung VI.22.: Zwei bestrahlte Graphen/ SiO_2 -Proben an der 6,0 MV Tandem Van de Graaff Beschleuniger des Institut Ruđer Bošković (IRB). a) Keine Vorbehandlung der Probe zeigt die typischen Faltungsmuster. b) Die Probe wurde für 4 h bei $T=400^\circ\text{C}$ im Vakuum ausgeheizt. Faltungen sind nicht sichtbar.

erkennen kann, besitzt die nicht ausgeheizte Probe (siehe Bild (a)) auf der Oberfläche zahlreiche Faltungsdefekte auf der SLG. Im Gegensatz dazu weist die ausgeheizte Probe (siehe Bild (b)) keine Faltungsdefekte auf der SLG auf. Das in situ-Ausheizen der Probe in (b) hatte offenbar bewirkt, dass ein möglicher Wasser-Interlayer entfernt wird und so die Produktion der Faltungsdefekte nicht mehr möglich ist. Dies bestätigt die zuvor formulierte Hypothese.

¹Beide AFM-Messungen wurden von Herrn Oliver Ochedowski aus der AG von Prof. Dr. Schleberger, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

VI.2.1.4. Ausrichtung der Faltungsdefekte auf Graphen

In Anlehnung an die Untersuchungen von ZHANG et al. [173] (siehe Abschnitt VI.1), in denen die Richtung von spontanen Faltungen (Ultraschallstimulation) analysiert wurde, wird in diesem Abschnitt die Ausrichtung der ioneninduzierten Faltungsdefekte diskutiert. Betrachtet man zunächst Abbildung VI.10, lässt sich auf den ersten Blick vermuten, dass die Faltmuster auf der Graphenschicht immer entlang der Richtung, aus der die Ionen einfallen, ausgerichtet sein müssen (siehe schwarzer Pfeil).

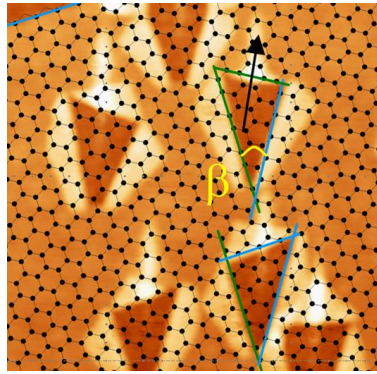


Abbildung VI.23.: Überlagerung einer hexagonalen Gitterstruktur über ein Faltmuster auf Gr/SrTiO₃, das unter einem Bestrahlungswinkel $\Theta=3^\circ$ produziert wurde. Die eingezeichneten Linien markieren die Richtungen entlang einer *Armchair* (grün) und *Zigzag* (blau) Formation. Der schwarze Pfeil gibt die Einfallsrichtung der Ionen an.

Prinzipiell trifft das auf alle Defekte zu, sowohl die Tracks im Substrat als auch auf die Faltungen. Betrachtet man in Abbildung VI.23 jedoch die Faltmuster im Detail, so fällt auf, dass die Tracks nicht exakt durch das Zentrum der freigelegten Dreiecksflächen orientiert sind. Für eine detaillierte Analyse wurde über alle Faltungen mittels der SPM-Software WsxM [77] eine Honigwabenstruktur überlagert, um die Gittersymmetrie in Graphen zu veranschaulichen. Die Orientierung der Honigwabenstruktur wurde dabei so gewählt, dass entweder eine Zigzag- oder eine Armchair-Kante exakt mit einer der Graphenschichtkanten (blaue Linie li. obere Ecke Abb. VI.23) übereinstimmt. Die Faltungen in Abbildung VI.23 haben maximal drei Faltkanten, wobei die freigelegte Fläche einem rechtwinkligen Dreieck entspricht. Der eingeschlossene Winkel β ist für alle Faltungen (die unter $\Theta=3^\circ$ produziert wurden) ca. $32,3^\circ \pm 1,8^\circ$. Dieser Winkel stimmt nahezu mit der Gittersymmetrie überein. Eine etwas umfassendere Symmetrieanalyse für die Faltungen auf den vier verschiedenen Substraten (siehe Abb. VI.10) wird in Abbildung VI.24 gezeigt. In dieser Analyse wurde der Winkel zwischen allen Faltkanten bezüglich einer Referenzkante gemessen und in einem Histogramm aufgeführt. Die Referenzkante

entspricht dabei immer einer Schichtkante. Aus dem Histogramm sieht man sofort, dass dort die Häufungen bevorzugt entlang einer Gittersymmetrie, also 0° , 30° oder Vielfache davon, auftreten.

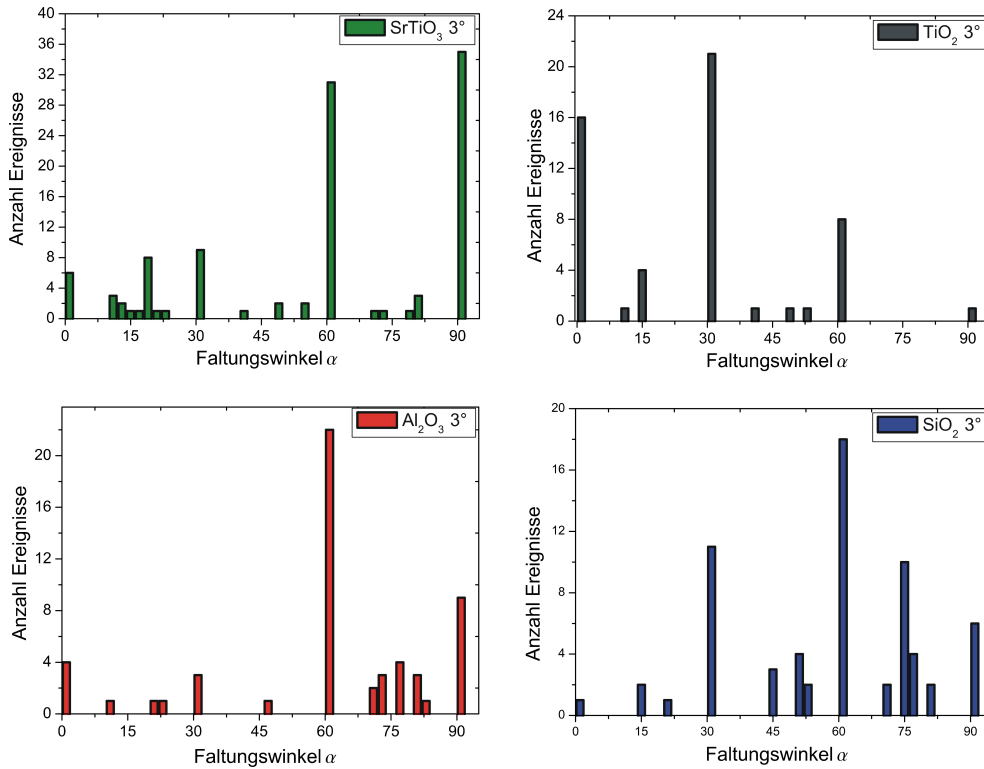


Abbildung VI.24.: Symmetrieanalyse für die Faltungen auf den vier verschiedenen Substraten, die unter $\Theta=3^\circ$ produziert wurden.

Faltungsdefekte, die unter steileren Einfallswinkeln wie beispielsweise in Abbildung VI.8 (c) unter $\Theta=6^\circ$ entstehen, haben maximal fünf Faltkanten, wobei die freigelegte Flächengeometrie einem Hexagon entspricht. In Abbildung VI.25 wird dazu wieder mit Hilfe einer Honigwabenstruktur demonstriert, wie die markierten Faltkanten mit der Gittersymmetrie nahezu übereinstimmen. Für einen besseren Kontrast an den Kanten wurde diese Aufnahme farblich invertiert.

Alle weiteren Faltungsdefekte, die unter $\Theta < 3^\circ$ entstehen, gehorchen bei der Faltung nicht mehr der Gittersymmetrie von Graphen, sondern nur noch der Ioneneinfallsrichtung. Abbildung VI.26 demonstriert exemplarisch auf der rechten Seite, wie der Winkel α zwischen den Faltkanten (Linie grau) und der Graphenschichtkante (schwarze Linie) definiert ist. Für diese Analyse wurden insgesamt drei Single-Layer Graphenschichten

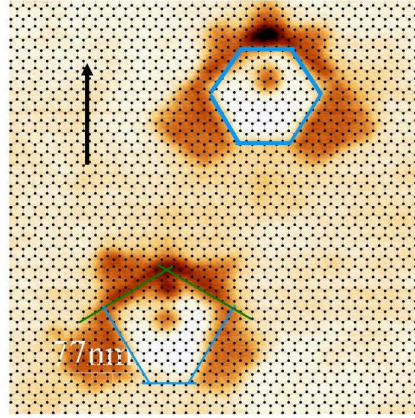


Abbildung VI.25.: Symmetrieanalyse für die Faltung auf SrTiO_3 unter $\Theta=6^\circ$. Die Faltungsdefekte haben fünf Faltkanten (und eine offene Kante), wobei die freigelegte Flächengeometrie einem Hexagon entspricht.

ausgewählt, die sich in unterschiedlichen Lagen auf der Probe befanden. Die Kanten der ausgewählten Graphenschichten schließen dabei mit den sichtbaren Ionenspuren (schwarze Linie) einen Winkel von 53° , 70° und 60° ein. Das Ergebnis dieser Winkelanalyse wird im linken Histogramm dargestellt. Daraus folgt, dass die Faltkanten nahezu parallel zur Ioneneinfallsrichtung orientiert sind.

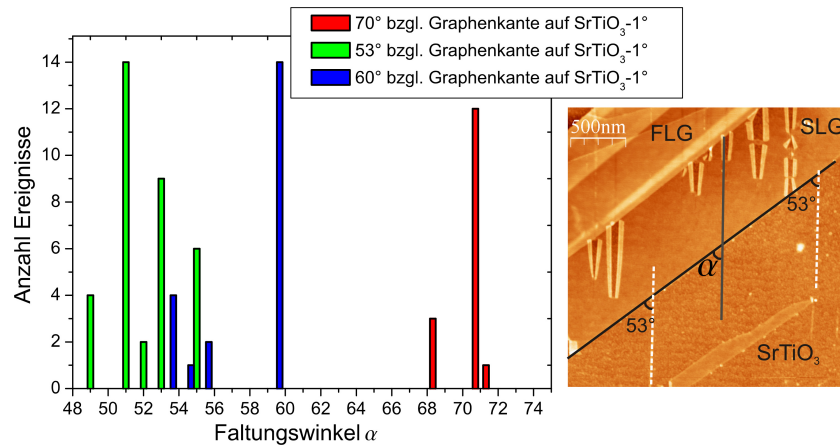


Abbildung VI.26.: Symmetrieanalyse für die Faltung auf SrTiO_3 unter $\Theta=1^\circ$. Für die Auswertung wurden drei SLG-Schichten ausgewählt. Die Kanten der ausgewählten Graphenschichten (schwarze Linie) schließen dabei mit den sichtbaren Ionenspuren (weiß gestrichelte Linien) einen Winkel von 53° , 70° und 60° ein.

VI.2.1.5. Zur Geometrie der Faltungen

AFM-Messungen an Luft von Faltungsdefekten, wie zum Beispiel in Abbildung VI.8 dargestellt, suggerieren dem Betrachter wohlgeformte Faltungsstrukturen mit scharfen Kanten und Ecken, ähnlich wie Origamimuster auf Papier. In Abbildung VI.27 ist jeweils eine Faltstruktur (Abbildung VI.8 (c) ist das entsprechende Übersichtsbild) im Detail zu sehen, wobei (a) eine AFM-Messung im Tapping Mode an Luft und (b) eine Non-contact AFM-Messung ist², die unter UHV-Bedingungen gemessen wurde. Das entsprechende Höhenprofil entlang der roten Linie zeigt deutlich eine Erhöhung im Profil, die als *Nanotube* bezeichnet wird. Diese Erhöhung liegt im Profil über einer doppelten Lage (BLG) und stellt eine Krümmung dar. ZHANG et al. (für SLG) und MENG et al. (für BLG) demonstrieren mittels Molekulardynamischer Simulationen, wie der Faltungsmechanismus entlang der Krümmung zustande kommt und unter welchen Voraussetzungen stabile Faltungen entstehen. In [173] wird gezeigt, dass die Faltungsstruktur zum einen durch den Faltungswinkel α und das Kräftegleichgewicht zwischen zwei Graphenschichten (bei SLG) und zum anderen durch die mechanische Zugspannung, verursacht durch die Krümmung längs der Faltachse, bestimmt wird. Aus [173] folgt weiter, dass es bei freihängendem Graphen nur dann zu stabilen Faltungen kommt, wenn die umgefaltete Fläche eine Mindestlänge ca. $L_c=1,6$ nm hat, sonst klappt sich die gefaltete Stelle wieder zurück. Stimmt die Balance zwischen Minimallänge der Faltung und dem minimalen Krümmungsradius, kann die Faltung dauerhaft bestehen. In den hier gezeigten AFM-Messungen erkennt man je nach Abrasterungsrichtung mehr oder weniger deutlich entlang der Faltachsen einen schmalen Randbereich von ca. 10 nm (FWHM) mit einem hellen Farbverlauf. Dieser Bereich erscheint in dem daneben dargestellten Linienprofil als ein Peak. Das Linienprofil folgt in jeder Abbildung jeweils der roten Linie über einer Faltung. Dabei wird zwischen verschiedenen Abständen unterschieden: D ist der Abstand zwischen der Substratoberfläche und dem Peak-Maximum, welcher einem Krümmungsdurchmesser entspricht. r ist der Abstand zwischen der gefalteten Schicht (also Doppellage) und dem Peak-Maximum, welcher dem Krümmungsradius entspricht. Eine Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnung aus [108] liefert für den Krümmungsdurchmesser $D=0,83$ nm. Die Rechnungen aus dieser Quelle wurden auch mit HRTEM-Messungen verglichen und bestätigt. Der Vergleich zu den Messungen weist für (a) und (b) eine signifikante Abweichung von D auf, die vermutlich von der Messung an Luft herrührt. Daher wurde die Messung in (c) unter UHV-Bedingungen mittels non-contact AFM ge-

²Diese Messung wurde von Herrn Benedict Klein-Bußmann aus der AG von Prof. Dr. Schleberger, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

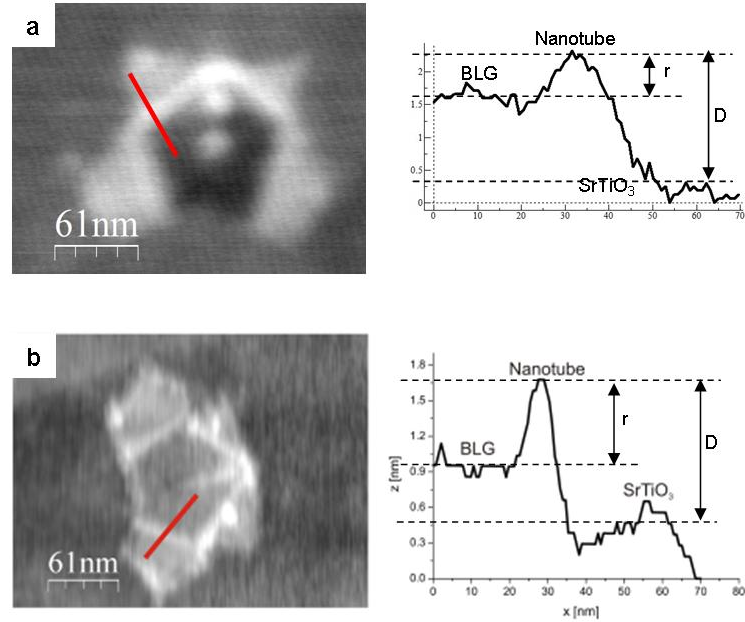


Abbildung VI.27.: Modifizierte SLG mit SHI zeigt an der Faltachse Nanotube: (a) AFM-Messung an Luft von bestrahltem Gr/SrTiO₃ unter 6°. (b) Gleiche Probe wie (a) jedoch mit non-contact AFM gemessen.

messen. Aus dem Profil misst man 1,2 nm, was um 30% abweicht, jedoch schon näher am berechneten Durchmesser liegt. Auch der Abstand zwischen zwei aufeinander liegenden Monolagen passt in der UHV-Messung am besten zum nominalen Abstand einer Bilage (6,7 Å). Auffällig bei den UHV-Messungen ist auch, dass die Enden der aufgefalteten Flächen deutlich unregelmäßiger sind und etwas ausgefranst erscheinen. Die an Luft gemessenen Probe (siehe (a)) wurde im *tapping* Modus gemessen, was dazu führt, dass Details an den Grenzbereichen nicht sehr gut aufgelöst werden.

VI.3. Bestrahlungsergebnisse von Graphen Teil II

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Resultate zur ioneninduzierten Modifikation von partiell freiliegenden Graphenschichten (SLG) präsentiert. Ziel dieser Untersuchung war es, herauszufinden, ob die im ersten Teil vorgestellten Faltungsdefekte in Graphen auch entstehen können, wenn das Substratmaterial nicht mehr vorhanden ist.

VI.3.1. Bestrahlung von partiell freiliegendem Graphen

Die Grundidee für die Bestrahlung von teilweise freiliegendem Graphen rührte daher, dass wir wie im Abschnitt zuvor beobachten konnten, wie durch die Variation der Substrate die Defektbildung in Graphen erheblich beeinflusst werden konnte. Daher stellt sich nun die Frage, inwiefern das Substrat überhaupt zur Defektbildung in Graphen beiträgt. Werden die Ionenspuren für die Erzeugung von den beobachteten Faltungen unbedingt benötigt, also sind es vielmehr die extremen thermodynamischen Zustände, welche bei einem Thermal Spike herrschen und damit zu den beobachteten Defekten führen, oder reißt das Graphen schon viel früher, also bereits, wenn das Ion die oberste Lage passiert. Um diese Fragen zu klären, wurde der Versuch gestartet, partiell freiliegendes Graphen zu produzieren, um die Monolagen möglichst ohne Einfluss des Substrats zu bestrahlen. Die Präparation von den teilweise freiliegenden Graphen-Monolagen wurde über die Herstellung von großen Ätzgruben in Mica realisiert. Die Präparationsmethode

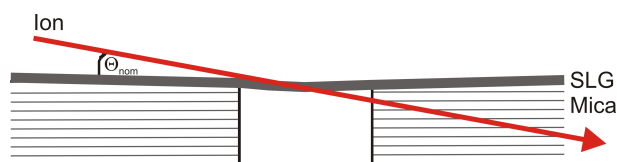


Abbildung VI.28.: Schematische Darstellung der Grundidee zur Bestrahlung von freihängendem Graphen.

wurde bereits ausführlich in Abschnitt [V.1.3](#) vorgestellt und diskutiert. Eine schematische Darstellung der Grundidee zur Bestrahlung von freiliegendem Graphen wird in [Abbildung VI.28](#) gezeigt. Ziel dieses Experiments ist es, möglichst einen einzelnen Ioneneinschlag über einer Grube mit einer Mono-

lage Graphen zu finden, um die Schichtmorphologie nach dem Passieren zu untersuchen. Auf diese Weise kann der Einfluss des Substrats zumindest lokal unmittelbar nach dem Einschlag ausgeschaltet werden. Die experimentelle Umsetzung dieser Idee war allerdings nicht so einfach, da die Bestrahlung von hauchdünnen Mica-Proben (ca. $22\ \mu\text{m}$), insbesondere bei der Bestrahlung unter flachen Bestrahlungswinkeln, zu vielen Fehlversuchen führte. Eine häufige Fehlerquelle war dabei die optimale Platzierung der Probe. Oftmals lagen die Gr/Mica-Proben nicht eben genug auf den Probenhaltern, so dass kei-

ne oder sehr geringe Treffer registriert wurden. Proben, die erfolgreich bestrahlt wurden, sind zusammen mit den verwendeten Bestrahlungsparametern in Tabelle VI.3 aufgeführt.

$\Theta_{nom}(^{\circ})$	$\Theta_{kor}(^{\circ})$	Q [C]	E_{kin} [MeV]	Fluenz [cm^{-2}]	S_e [keV/nm]
1 (Abb.VI.30)	0,3	Pb ³¹⁺	115	$5,7 \times 10^{10}$	17
1 (Abb.VI.29)	0,5	Pb ³¹⁺	115	$5,7 \times 10^{10}$	17
3 (Abb.VI.31)	2,2	Pb ³¹⁺	115	$2,1 \times 10^{10}$	17

Tabelle VI.3.: Bestrahlungsparameter für Gr/Mica.

VI.3.2. Bestrahlungsergebnisse von partiell freiliegendem Graphen

Nach der Identifizierung der partiell freiliegenden Graphenlagen auf den zuvor präparierten Mica/Proben (siehe Abschnitt V.1.3) konnten insgesamt drei Proben mit Pb³¹⁺ erfolgreich bestrahlt werden, wobei sich der Erfolg hier lediglich auf genügend viele Ionenspuren auf der Oberfläche bezieht, unabhängig von ihrer Lage. Die Fluenz wurde dabei so gewählt, dass wie üblich ca. 10 Ionen pro μm^2 Fläche auftreffen sollten. Die Auswertung der Einschlüsse ergab jedoch, dass der Einfallswinkel bei allen drei Proben korrigiert werden musste (siehe Tabelle VI.3), da die erwartete Anzahl der Ionen nicht mit der eingestellten Fluenz übereinstimmte.

Abbildung VI.29 (a-d) zeigt das erste Resultat aus dieser Serie. Die Topographie in (a) stellt dabei einen Ausschnitt von $3000 \times 3000 \text{ nm}^2$ dar, wobei ca. 2/3 der Fläche mit einer Monolage in guter Qualität bedeckt sind (gute Auflage der Schicht ohne Adsorbateinschlüsse). Die Schichtgrenze der Monolage und die Ionenspuren sind auf der Topographie-Aufnahme in der dargestellten Messauflösung kaum zu erkennen. Daher wird auch das dazu entsprechende Phasenbild daneben im Bild (b) präsentiert. Dort sieht man eindeutig die Grenzkannte zwischen der SLG und dem Substrat. Auch die Umrisse der Ätzgruben wirken deutlich schärfer als in der Topographie. In diesem Ausschnitt kann man insgesamt 17 Ioneneinschläge direkt auf der Graphenschicht und 4 bis 5 Ioneneinschläge auf dem Substrat abzählen. Diese sind auf dem Graphen als Faltmuster zu erkennen und auf dem Substrat durch die verlängerten Ionenspuren an der rechten oberen Ecke. Die Einfallrichtung der Ionen wird durch den blauen Pfeil angedeutet und stimmt mit den Spuren auf der Aufnahme überein. Weitere Auffälligkeiten sind die insgesamt 3 Ätzgruben unter der SLG und auf dem Substrat. Bei der Suche nach dem gewünschten Effekt war die Herausforderung, genau einen Ioneneinschlag direkt über einer Grube zu finden. Nach langwieriger Suche wurde schließlich der quadratisch eingerahmte Bereich in Abbildung VI.29 (a,b) gefunden. In Abbildung VI.29 (a) sind die Umrisse der Ätzgruben unter

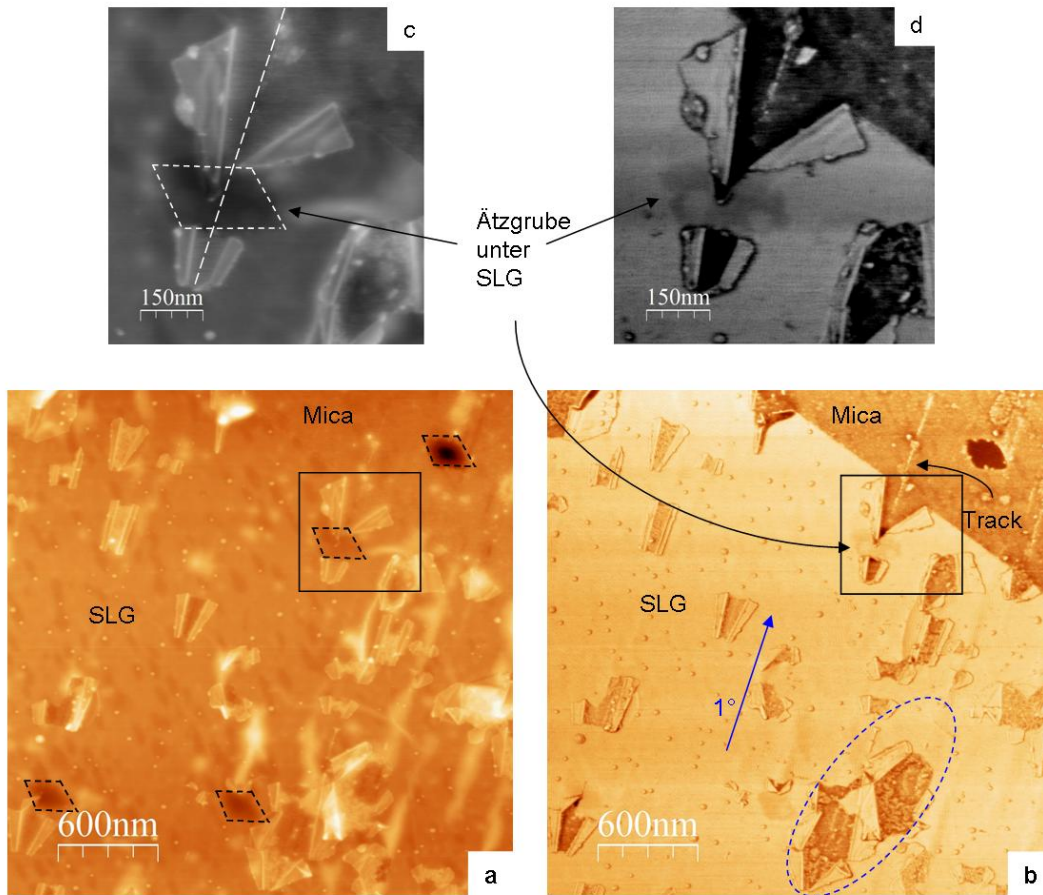


Abbildung VI.29.: Bestrahlung einer teilweise freiliegenden SLG über geätzten Gruben in Mica. Bild (a) stellt eine $(3 \times 3) \mu\text{m}^2$ große Übersichtsaufnahme mittels AFM dar. Bild (b) entsprechend zu (a) das Phasenbild. Die Ätzgruben (Ätzzeit 6 min) auf der Oberfläche sind als kleine Rhomben mit jeweils einer Fläche von ca. 35000 nm^2 deutlich zu erkennen. Bild (c) zeigt den Ausschnitt, der im Übersichtsbild mit einem schwarzen Quadrat markiert ist. Bild (d) ist das zu (c) entsprechende Phasenbild. Die Ionen sind entlang des blauen Pfeils in die Probe eingedrungen. Das rechte Bild zeigt das entsprechende Phasenbild. Hier sieht man das Graphen, die Grube und die Faltung noch deutlicher.

der SLG gestrichelt markiert. Im Phasenbild (b) sieht man die Umriss auch ohne Hilfslinie. Dort erkennt man eindeutig eine Ionenspur mit einer Länge von ca. 650 nm. Wie üblich sieht man keine *ion tracks* zu Beginn eines Defekts (vgl. auch VI.8). Die Struktur einer typischen Ionenspur auf Mica zeigt eine ähnliche diskontinuierliche Struktur wie diejenigen auf den ionischen Kristallen III.2.3. Die Vergrößerung der eingerahmten Stelle ist einmal als Topographie in Abbildung VI.29 (c) und entsprechend als Phasenbild in Abbildung VI.29 (d) zu sehen. Letzteres Bild wurde im Kontrast so angepasst, dass die Umriss der darunter befindlichen Ätzgrube gut zu sehen sind. Folgt man einer gedach-

ten Symmetrieachse längs der Faltstruktur (hier in Bild (c) als weiß gestrichelte Linie entlang der Ionenspur) und über die Ätzgrube hinweg, erkennt man, dass die beiden Faltungsdefekte durch ein und dasselbe Ion produziert wurden. Zweifelsfrei ist auch, dass die Ätzgrube nur von einem Ion überquert wurde und nicht etwa wie weiter unten (siehe ovale Markierung) durch zwei nebeneinander auftreffende Ionen. Die wichtigste Stelle in Abbildung VI.29 befindet sich genau über der Grube (siehe z.B. Abbildung VI.29 (d)). Dort erkennt man klar, dass die Graphenschicht über einem bestimmten Bereich nicht aufgerissen ist. Genau genommen scheint dort eine Unterbrechung des Faltungsprozesses stattgefunden zu haben. Die AFM-Messung wurde im *tapping mode* durchgeführt.

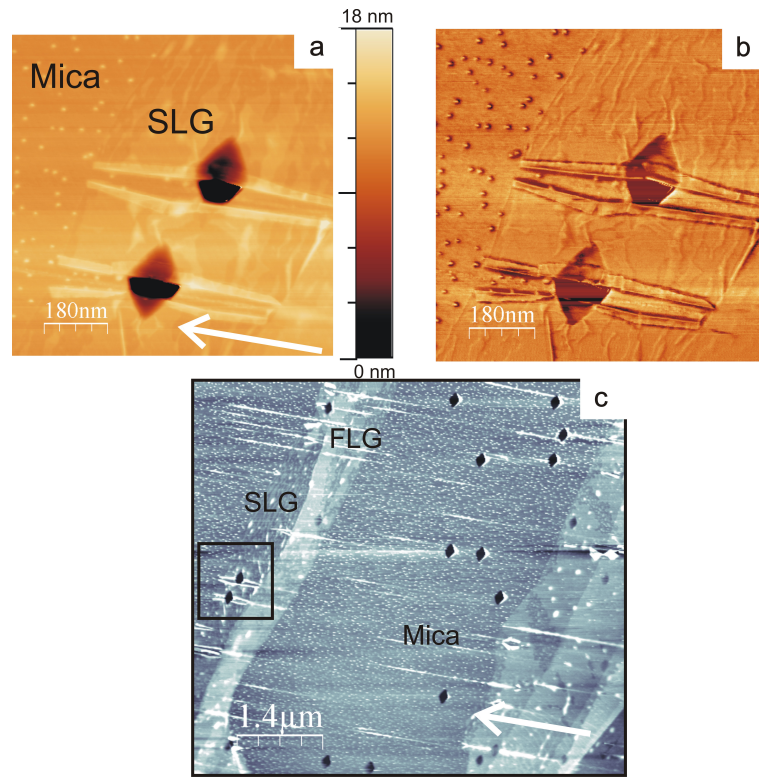


Abbildung VI.30.: Bestrahlung einer teilweise freiliegenden SLG über geätzten Gruben in Mica. Bild (c) stellt eine $(7 \times 7) \mu\text{m}^2$ große Übersichtsaufnahme mittels AFM dar. Die Ätzgruben (Ätzzeit 8 min) auf der Oberfläche sind als kleine Rhomben mit jeweils einer Fläche von ca. 40000 nm^2 deutlich zu erkennen. Bild (a) zeigt den Ausschnitt, der im Übersichtsbild markiert ist. Bild (b) ist das zu Bild (a) entsprechende Phasenbild. Beide Bilder zeigen gut sichtbar jeweils eine Faltung über einer Grube. Die Einfallsrichtung der Ionen ist mit einem blauen Pfeil in Bild (c) gekennzeichnet. Die verwendeten AFM-Parameter sind: $f_d = 250 \text{ kHz}$, $V_d = 60 \text{ mV}$, $V_{AS} = 1,19 \text{ V}$ und $R = 0,7 \text{ Hz}$

Das zweite Ergebnis aus der gleichnamigen Bestrahlungsserie ist in Abbildung VI.30 dargestellt. Es zeigt eine $(7 \times 7) \mu\text{m}^2$ große Gr/Mica-Oberfläche, die im Tapping-Modus abgerastert wurde. Im Topographie-Bild (c) erkennt man deutlich die dunklen rautenfö-

migen Ätzgruben, die bei dieser Probe durch eine 8 minütige Behandlung in das Substrat eingätzt wurden. Die Position der Gruben ist natürlich stochastisch verteilt und kann nicht kontrolliert werden (vgl. auch Abschnitt V.1.3). Die mittlere Fläche der erzeugten Gruben beträgt ca. 40000 nm^2 . Die Anzahl der Graphenlagen über den Gruben variiert. Während Bereiche mit SLG praktisch immer Faltungen aufweisen, reagieren Multilagen Graphen ähnlich wie die Oberfläche von Graphit (HOPG) [10] und weisen kontinuierliche Ionenspuren auf. In Abbildung VI.30 (a) ist der markierte Bereich in Bild (c) vergrößert dargestellt. Darauf sind offensichtlich zwei Ätzgruben zu sehen, die ursprünglich vollständig mit einer Monolage Graphen bedeckt waren. Nach einer SHI-Bestrahlung kann man sehr schön die beiden Faltungen längs der Ioneneinfallrichtung erkennen. In beiden Fällen sind die Faltungen nicht unterbrochen, so dass sich der Faltungsprozess auch über die Gruben hinweg fortsetzt. Wie bereits in den vorangehenden Abschnitten (siehe VI.2.1.4) demonstriert, folgen die Faltungen, welche bei einer Bestrahlung unter $\Theta=1^\circ$ erzeugt wurden, nicht mehr der hexagonalen Gitter-Symmetrie. Konkret heißt das, wenn eine Faltungsstruktur in dieser Größe einmal in Bewegung gesetzt wurde, lässt sie sich nicht mehr stoppen, bis sich das Ion aus dem Anregungsradius entfernt hat. Im Phasenbild (siehe Abbildung VI.30 (b)) kann man recht gut die Details erkennen. Die Richtung der Ionen ist mit einem weißen Pfeil im rechten Bildrand von (c) angedeutet. Die Anzahl der ioneninduzierten Defekte auf der Mica-Oberfläche korreliert nicht mit der eingestellten Fluenz, so dass der nominelle Bestrahlungswinkel auf $\Theta_{kor}=0,3^\circ$ korrigiert werden musste. Für die beobachteten Ionenspuren wurde eine mittlere Länge von $(1230 \pm 410) \text{ nm}$ ausgewertet, welche in Übereinstimmung mit dem korrigierten Einfallswinkel ist.

Um den *Reißverschluss*-Effekt während des Faltungsprozesses zu minimieren, wurden in einer weiteren Bestrahlung kleinere Faltungsdefekte in Graphen produziert. Dafür wurde erneut eine Graphen/Mica-Probe präpariert, die unter einem steileren Einfallswinkel $\Theta=3^\circ$ mit SHI bestrahlt wurde. Wie aus dem ersten Teil der Bestrahlungsergebnisse von Graphen bekannt ist, führen Ioneneinschläge unter $\Theta=3^\circ$ auf Graphen/ SrTiO_3 zu Faltungen, die um drei Kanten gefaltet sind. Abbildung VI.30 (a) stellt eine $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ große Topographie dar, welche die Existenz einer relativ großen Graphen-Flocke erkennen lässt. Auf der gesamten Oberfläche finden sich ioneninduzierte Defekte. Die Bestrahlungsrichtung in (a) ist, auf die Abbildung bezogen, von unten nach oben. Wie die Markierung in (b) aufzeigt, gibt es eine gut sichtbare Ätzgrube, die von zwei ioneninduzierten Defekten durchquert wird. Die Vergrößerung in Bild (b) liefert dazu Details, die nachfolgend kurz beschrieben werden. Die rautenförmige Ätzgrube ist klar zu erkennen. Von links kommend, dringt ein Ion unmittelbar vor der Ätzgrube ein und tritt auf der

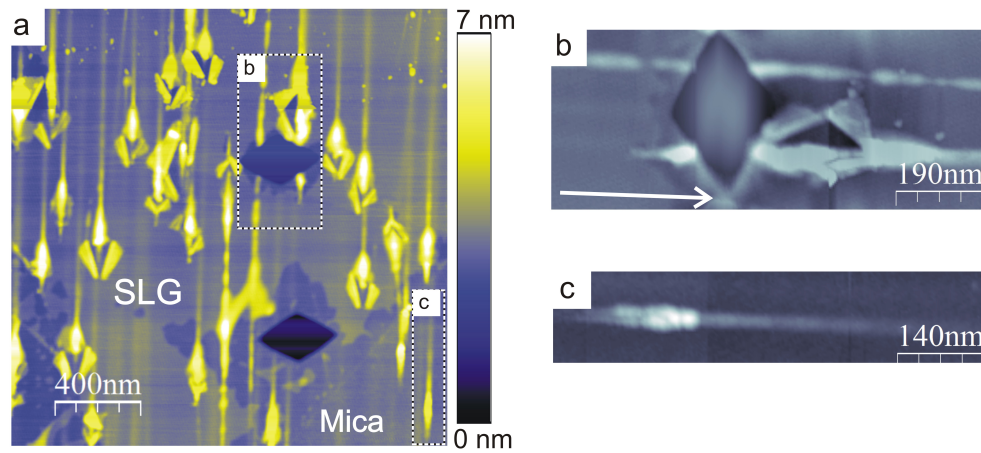


Abbildung VI.31.: a) Bestrahlung Gr/Mica-Oberfläche bei 3° : b) SLG über einer Ätzgrube c) reine Mica-Oberfläche zeigt erst doppelspurigen Defekt in Richtung des Ioneneinschlags, welcher dann zu einer Einzelspur wird. Skalenbar: (-0,9-2,4 nm).

anderen Seite wieder heraus. Der Faltungsprozess wird dabei offensichtlich unterbrochen. Der Ausschnitt in (c) zeigt einen typischen *iontrack*. Auffällig ist dabei, dass diese Spuren ähnlich wie jene auf LiF und CaF_2 im Abschnitt III.2.3 immer mit einer doppelten Spur beginnen. Um festzustellen, ob es sich um ein Messartefakt handelt, wurde zusätzlich der Scanwinkel variiert. Außerdem wurde auch der Cantilever ersetzt um Doppelspitzen-Artefakte auszuschließen. Das Ergebnis war, dass es sich um Doppelspuren handelt.

VI.3.3. Diskussion und Zusammenfassung der Resultate

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse zu partiell freihängenden SLG, die mit SHI bestrahlt wurden, präsentiert. Ziel dieser Untersuchung war, herauszufinden ob es trotz des Vorhandenseins eines Substrats (lokal) zu Faltungsdefekten in Graphen kommen. Dabei wurde das Substrat lokal vor der Exfoliation durch stochastisch verteilte Ätzgruben weggenommen. Der Einfallswinkel der Ionen war im ersten Experiment unter $\Theta \leq 1^\circ$ und in einem weiteren Versuch unter $\Theta = 3^\circ$. Die Fluenz wurde dabei so eingestellt, dass möglichst ≤ 10 Ionen je μm auf die Oberfläche auftreffen. Der Auftreffpunkt der Ionen ist dabei ebenfalls stochastisch verteilt.

In dieser Untersuchungsreihe waren die Resultate davon abhängig, ob ein individuelles Ion, wie in der Einführung beschrieben, eine partiell freihängende SLG möglichst ohne Einfluss vom Substrat durchqueren konnte. Aufgrund der stochastischen Natur dieser Experimente war die Suche nach den geeigneten Tracks über den Gruben sehr zeitaufwendig. Trotzdem konnten einige relevante Resultate gefunden werden. Diese führen zu zwei wichtigen Erkenntnissen:

1. Die lokale Wegnahme des Substratmaterials kann zu unterschiedlichen Faltungsdefekten führen. Dies wird klar, wenn man die Abbildung VI.29, hier nochmals als Snapshot in Abbildung VI.32 dargestellt, betrachtet. Wie man in Abbildung VI.32

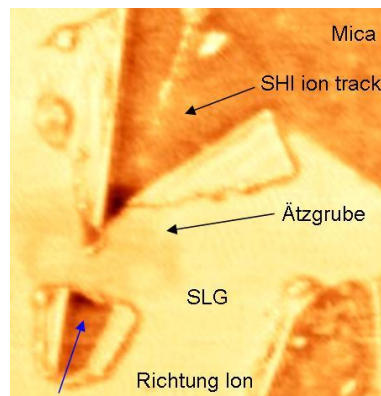


Abbildung VI.32.: Snapshot von Abbildung VI.29.

erkennen kann, wird der Faltungsprozess über einer Ätzgrube unterbrochen und dann wieder fortgesetzt, wenn das Ion wieder in das Substrat eindringt. An anderen Stellen der gleichen Oberfläche konnten ähnliche Effekte nachgewiesen werden, jedoch nicht so übereinstimmend wie oben dargestellt. Derartige Effekte wurden

bei den Untersuchungsreihen im [VI.2](#) nicht beobachtet. Daher ist es wahrscheinlich, dass für einen vollständigen Faltungsprozess ein Substrat vorhanden sein muss. Allerdings ist diese Aussage nur für die Messmethode und Messauflösung, welche in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, zulässig. Auswirkungen einer SHI-Bestrahlung im atomaren Maßstab wurden nicht untersucht. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es bei der hier benutzten *stopping power* zu Defekten, Fehlstellen oder Rissen im Graphen kommt.

2. Wenn eine Faltung bereits auf dem Substrat ausgelöst wird, setzt sie sich uneindrückt über die Ätzgruben fort. Wie bereits in Abschnitt [VI.2.1.2](#) diskutiert, können Ionen Multidefekte entlang der Flugbahn durch die SLG induzieren, die mit den nachfolgenden Anregungsprozessen leichter aufbrechen.

VI.4. Anwendung als Strahlungsnachweis

Das zentrale Thema in diesem Kapitel war die Untersuchung von ioneninduzierten Defekten auf Graphen. Dabei wurde demonstriert, dass insbesondere auf Monolagen charakteristische Faltungsdefekte entstehen, die sich je nach Bestrahlungswinkel in Größe und Form unterscheiden können. Genau diese Eigenschaft einer Monolage kann als Indikator für ionisierende Strahlung ausgenutzt werden. Diese Anwendungsmöglichkeit soll zum Abschluss der vorliegenden Arbeit präsentiert werden.

Der Ausgangspunkt hierzu ist, dass es Materialien gibt, die unter Einwirkung von SHI mit einigen 10 MeV Oberflächenmodifikationen zeigen. Ionische Kristalle wie CaF_2 , BaF_2 oder LiF weisen nach einer Bestrahlung auf ihren Oberflächen Nanostrukturen auf, je nach Einfallswinkel des Strahls entweder in Form von *nanodots* (Senkrechtbestrahlung) oder längliche *ion tracks* ab $\approx 10^\circ$. Allerdings gibt es auch Materialien wie beispielsweise Si , NaCl oder KCl , die mit der üblichen AFM-Messauflösung scheinbar keine Spuren aufweisen. Ob die Bestrahlung solcher Kristalle erfolgreich war oder nicht, kann daher in diesem Ionenenergieregime nicht festgestellt werden. Dies ist mit Graphen als "Detektorlage" möglich. In Abbildung VI.33 ist eine Graphen/ NaCl -Probe dargestellt, die

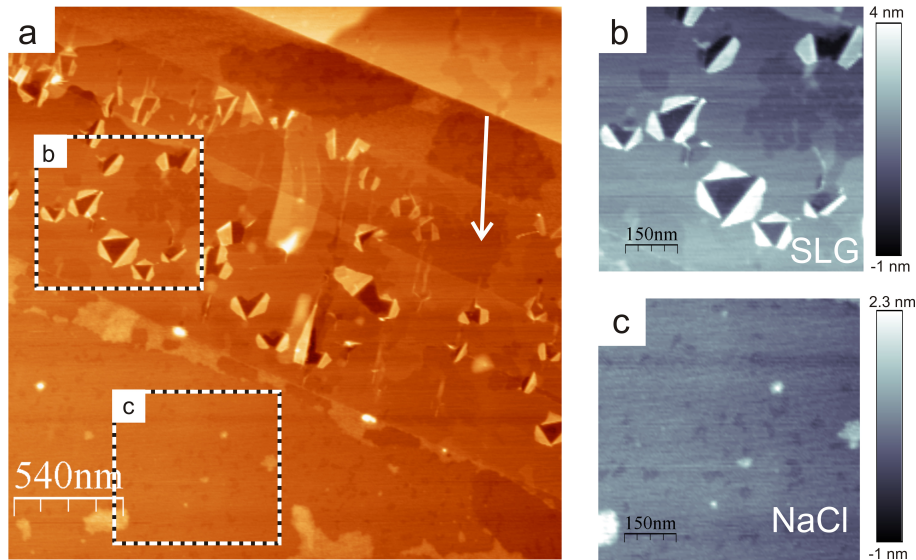


Abbildung VI.33.: AFM Topografie einer SLG auf NaCl , bestrahlt mit SHI (104 MeV $^{207}\text{Pb}^{28+}$; $S_e=12.77$ keV/nm; $\Theta = 2.86^\circ$). SLG zeigt typische Faltungsdefekte ohne die üblichen *ion tracks* im Innern der meist dreieckigen und umgeklappten Flächen. Das NaCl -Substrat selbst zeigt keinerlei *ion tracks*-Schädigung.

mit 104 MeV Pb^{28+} Ionen unter einem Einfallswinkel von $\Theta=3^\circ$ bestrahlt wurde. Ei-

ne statistische Auswertung der Oberfläche weist eine minimale Diskrepanz zwischen der Nominalfluenz und der Anzahl von Ionen pro μm^2 auf der NaCl-Oberfläche, die eine Winkelkorrektur auf $\Theta = 2.86^\circ$ erfordern. Nähere Details zum Experiment in [131] beschrieben. Die topografische Aufnahme in (a) zeigt innerhalb eines schmalen Bandes zahlreiche Faltungsdefekte, die verglichen mit denen auf z.B. SrTiO_3 deutlich willkürlicher erscheinen. Der Ausschnitt in (b) zeigt die Vergrößerung auf einer SLG mit einigen Details der Faltungsdefekte. Die Anzahl und der Flächeninhalt der gefalteten Monolagen sind sehr schwer zu bestimmen. Der Ausschnitt (c) zeigt ein Gebiet aus dem Substrat, welches wie erwartet überhaupt keine sichtbaren *tracks* liefert. Die Überprüfung, ob eine Bestrahlung stattgefunden hat, kann also durch die Präparation einer Monolage Graphen auf NaCl sichtbar gemacht werden.

VII. Zusammenfassung

Zusammenfassungen wurden teilweise bereits als Abschluss der einzelnen Kapitel oder Abschnitte präsentiert, so dass hier lediglich die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit in Verbindung mit zukünftigen Fragestellungen vorgetragen werden.

Im zweiten Kapitel sind die wichtigsten Grundbegriffe und Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse eingeführt worden, die im dritten Kapitel zur Interpretation der Daten benutzt wurden. Den Schwerpunkt im zweiten Kapitel bilden die Bestrahlungsexperimente an Einkristalloberflächen. Dort wird demonstriert, wie schnelle schwere Ionen in der Größenordnung einiger 10 MeV zu strukturellen Modifikationen auf Oberflächen von diversen Isolatoren (Dielektra, Oxide, Halogenide) zu Amorphisierung im Volumen sowie Erzeugung von individuellen Hügeln oder langen Hügelketten führen können. Ein wichtiges Fazit hierbei ist:

- Ionenspuren in Form von Hügelketten treten (in SrTiO_3) erst ab einem Grenzwert von ca. 10,5 keV/nm vollständig und in ganzer Länge auf der Oberfläche auf. Die Ergebnisse zu diesen Untersuchungsreihen wurden auch in [86] publiziert.
- Die Länge und die Periodizität innerhalb der Hügelketten auf den Oberflächen kann durch den Einfallswinkel der Ionen kontrolliert werden.

Im vierten Kapitel sind die wichtigsten Grundlagen zu Graphen beschrieben worden. Unter anderem wurden ausführliche Informationen über die Herstellungsmethoden von Graphen präsentiert und dort insbesondere die Exfoliationstechnik beschrieben, die im anschließenden Kapitel zur Anwendung kam.

Im fünften Kapitel konnten diverse Isolatoren wie CaF_2 , Al_2O_3 , SrTiO_3 und TiO_2 erfolgreich mit Graphen präpariert werden. Zusätzlich wurden die theoretischen Kontrastwerte von Graphen basierend auf BLAKES Methode [32] berechnet und mit den experimentell bestimmten Kontrastwerten verglichen.

Im letzten Kapitel wurde anhand zweier verschiedener Untersuchungsreihen die Modifikation von Graphen mit SHI unter verschiedenen Einfallswinkeln vorgestellt. Im ersten

Teil wurden auf verschiedenen Substraten (Gr/Al₂O₃, Gr/SrTiO₃, Gr/TiO₂ und SiO₂), bemerkenswerte Origami-ähnliche Faltmuster auf den jeweiligen SLGs entdeckt. Die wichtigsten Erkenntnisse aus diesem Abschnitt sind:

- Die Größe der umgefalteten Flächen und die Symmetrie der Faltungen hängen hauptsächlich vom Einfallswinkel der Ionen ab und zum Teil auch von der Wahl des Substrats.
- Die Faltungsfläche als Funktion des Einfallswinkels lässt sich mit der gleichen Beziehung beschreiben wie die Ionenspurenlänge als Funktion des Winkels.
- Bei allen Faltungen (auf SLG), die unter Einfallswinkeln von $\Theta \geq 3^\circ$ erzeugt wurden, verlaufen die inneren Faltekanten entlang einer Symmetrieachse der hexagonalen Gitterstruktur oder Vielfache von 30° oder entlang 0° . Bei den Einfallswinkeln von $\Theta < 3^\circ$ sind die inneren Faltekanten immer parallel zur Ionenflugrichtung ausgerichtet.

Zum Schluß wurde eine Anwendung für schnelle schwere Ionen im Bereich des Strahlungsnachweises demonstriert. Dabei konnte eine mit Graphen präparierte NaCl Probenoberfläche, die aufgrund schnellerer Ausheilungsprozesse normaler Weise keine Strahlschäden mehr auf der Substrat-Oberfläche aufweist, durch eine Monolage Graphen als bestrahlt nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] ISI web of knowledge graphene citation, juli 2012.
- [2] A. Müller, R. Neumann, K. Schwartz, and C. Trautmann. Scanning force microscopy of heavy-ion tracks in lithium fluoride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 146(1–4):393–398, 1998.
- [3] D. S. L. Abergel, A. Russell, and V. I. Fal’ko. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Applied Physics Letters*, 91(6):063125, 2007.
- [4] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma. A self-consistent theory for graphene transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(47):18392–18397, 2007.
- [5] A.E. Morgan and G.A. Somorjai. Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (100) single crystal surface. *Surface Science*, 12(3):405–425, 1968.
- [6] E. Akcöltekin, S. Akcöltekin, O. Osmani, A. Duvenbeck, H. Lebius, and M. Schleberger. Swift heavy ion irradiation of SrTiO₃ under grazing incidence. *New Journal of Physics*, 10(5):053007, 2008.
- [7] E. Akcöltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius, and M. Schleberger. Creation of multiple nanodots by single ions. *Nature Nanotechnology*, 2:290–294, 2007.
- [8] S. Akcöltekin. Modifikation von Oberflächen durch Beschuss mit hochgeladenen Ionen. Master’s thesis, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2007.
- [9] S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, T. Roll, H. Lebius, and M. Schleberger. Patterning of insulating surfaces by electronic excitation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(8–9):1386–1389, 2009.

- [10] S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, M. Schleberger, and H. Lebius. Scanning probe microscopy investigation of nanostructured surfaces induced by swift heavy ions. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 27(2):944, 2009.
- [11] S. Akcöltekin, H. Bukowska, E. Akcöltekin, H. Lebius, and M. Schleberger. Folding Graphene with Swift Heavy Ions. *MRS Proceedings*, 1354, 2011.
- [12] S. Akcöltekin, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet, I. Alzaher, B. Band'Etat, H. Lebius, and M. Schleberger. Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions. *Applied Physics Letters*, 98(10):103103, 2011.
- [13] S. Akcöltekin, M. El Kharrazi, B. Köhler, A. Lorke, and M. Schleberger. Graphene on insulating crystalline substrates. *Nanotechnology*, 20(15):155601, 2009.
- [14] S. Akcöltekin, T. Roll, E. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius, and M. Schleberger. Enhanced susceptibility of CaF_2 to adsorption due to ion irradiation: Proceedings of the 17th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(4):683–686, 2009.
- [15] R. A. Al-Duhaileb, K. Xie, V. M. Ayres, R. M. Ronningen, A. F. Zeller, T. Baumann, and A. Hirata. Investigations of Zipping Mechanism in Relativistic Heavy Ion Interactions With Carbon Onions. *MRS Proceedings*, 1407, 2012.
- [16] R. A. Al-Duhaileb, K. Xie, J. C. Myers, V. M. Ayres, B. W. Jacobs, K. McElroy, T. Bieler, M. Crimp, X. Fan, R. M. Ronningen, A. F. Zeller, T. Baumann, and A. Hirata. Responses of Carbon Onions to High Energy Heavy Ion Irradiation. *MRS Proceedings*, 1298, 2011.
- [17] M. J. Allen, M. Wang, S. A. V. Jannuzzi, Y. Yang, K. L. Wang, and R. B. Kaner. Chemically induced folding of single and bilayer graphene. *Chemical Communications*, (41):6285, 2009.
- [18] T. Ando. The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. *NPG Asia Materials*, 1(1):17–21, 2009.
- [19] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 39:375, 1974.

- [20] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8):574–578, 2010.
- [21] K. Balasubramanian and M. Burghard. Chemie des Graphens. *Chemie in unserer Zeit*, 45(4):240–249, 2011.
- [22] F. Banhart. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 62(8):1181–1221, 1999.
- [23] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krashenninnikov. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*, 5(1):26–41, 2011.
- [24] I. A. Baranov, Y. V. Martynenko, S. O. Tsepelevich, and Y. N. Yavlinski. Inelastic sputtering of solids by ions. *Soviet Physics Uspekhi*, 31(11):1015–1034, 1988.
- [25] D. M. Basko. Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene. *Physical Review B*, 78(12), 2008.
- [26] R. Bennewitz, D. Smith, and M. Reichling. Bulk and surface processes in low-energy-electron-induced decomposition of CaF_2 . *Physical Review B*, 59(12):8237–8246, 1999.
- [27] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):19912–19916, 2004.
- [28] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 312(5777):1191–1196, 2006.
- [29] V. M. Bermudez. Study of adsorption on radiation-damaged CaF_2 . *Applied Surface Science*, 161(1-2):227–239, 2000.
- [30] H.A. Bethe. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. *Ann. Phys*, 397:325–400, 1930.
- [31] J.P. Biersack and L.G. Haggmark. A Monte Carlo Computer Programm For The Transport Of The Energetic Ions. *Nucl. Instr. Meth. B*, 1980(174).

- [32] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6):063124, 2007.
- [33] J. M. Blakely. Segregation of Carbon to the (100) Surface of Nickel. *Journal of Applied Physics*, 41(6):2693, 1970.
- [34] F. Bloch. Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie. *Ann. Phys*, pages 408–285, 1933.
- [35] H. P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, and G. O. Fischer. Dünnsste Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik*, 17(3):150–&, 1962.
- [36] N. Bohr. The Penetration of Atomic Particles through Matter. *Mat.- Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, XVIII:8, 1948.
- [37] T. J. Booth, P. Blake, R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, and A. K. Geim. Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness. *Nano Letters*, 8(8):2442–2446, 2008.
- [38] B. C. Brodie. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(0):249–259, 1859.
- [39] M. Bruna and S. Borini. Optical constants of graphene layers in the visible range. *Applied Physics Letters*, 94(3):031901, 2009.
- [40] H. Bukowska. Modifikation von Graphen durch Ionenbeschuss. Master’s thesis, September 2010.
- [41] H. Bukowska, F. Meinerzhagen, S. Akcöltekin, O. Ochedowski, M. Neubert, V. Buck, and M. Schleberger. Raman spectra of graphene exfoliated on insulating crystalline substrates. *New Journal of Physics*, 13(6):063018, 2011.
- [42] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(8):2458–2462, 2008.
- [43] B. K. Bußmann, O. Ochedowski, and M. Schleberger. Doping of graphene exfoliated on SrTiO₃. *Nanotechnology*, 22(26):265703, 2011.

- [44] C. J. van Oss. Acid base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78(0):1–49, 1993.
- [45] C. Müller, M. Cranney, A. El-Said, N. Ishikawa, A. Iwase, M. Lang, and R. Neumann. Ion tracks on LiF and CaF₂ single crystals characterized by scanning force microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 191(1–4):246–250, 2002.
- [46] C. Trautmann, M. Toulemonde, K. Schwartz, J.M. Costantini, and A. Müller. Damage structure in the ionic crystal LiF irradiated with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164–165(0):365–376, 2000.
- [47] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Applied Physics Letters*, 91(23):233108, 2007.
- [48] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009.
- [49] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, and J.-M. Themlin. Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films. *Journal of Applied Physics*, 92(5):2479, 2002.
- [50] V. V. Cheianov and V. I. Falko. Selective transmission of Dirac electrons and ballistic magnetoresistance of n-p junctions in graphene. *Physical Review B*, 74(4), 2006.
- [51] J. H. Chen, W. Cullen, C. Jang, M. Fuhrer, and E. Williams. Defect Scattering in Graphene. *Physical Review Letters*, 102(23), 2009.
- [52] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami. Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics*, 4(5):377–381, 2008.
- [53] H. R. Christen. *Allgemeine Chemie*. Diesterweg and Sauerländer, Frankfurt am Main and Berlin and München and Aarau and Frankfurt am Main and Salzburg, 11 edition, 1983.
- [54] G. Compagnini, F. Giannazzo, S. Sonde, V. Raineri, and E. Rimini. Ion irradiation and defect formation in single layer graphene. *Carbon*, 47(14):3201–3207, 2009.

- [55] S. Cranford, D. Sen, and M. J. Buehler. Meso-origami: Folding multilayer graphene sheets. *Applied Physics Letters*, 95(12):123121, 2009.
- [56] Crystec Kristalltechnologie, 15.02.2013.
- [57] M. Dan, L. Jie, D. Jinglai, Y. Huijun, C. Yonghui, S. Youmei, and Z. Pengfei. Plasmon resonance of copper nanowire arrays embedded in etched ion-track mica templates. *Materials Letters*, 68(0):201–203, 2012.
- [58] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, fünfte, erweiterte und neubearbeitete auflage edition, 2007.
- [59] H. Dittrich. *Semiconductors: Supplement to vols. III/17, 22 (print version), revised and updated edition of vols. III/17, 22 (CD-ROM)*. Springer, Berlin [etc.], op. 2000.
- [60] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R.S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1):228, 2009.
- [61] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski. Ein Konzept und seine Umsetzung: Graphen gestern, heute und morgen. *Angewandte Chemie*, 122(49):9524–9532, 2010.
- [62] A. N. Dunaeva, D. V. Antsyshkin, and O. L. Kuskov. Phase diagram of H₂O: Thermodynamic functions of the phase transitions of high-pressure ices. *Solar System Research*, 44(3):202–222, 2010.
- [63] A. S. Dworkin and Max A. Bredig. Diffuse transition and melting in fluorite and antifuorite type of compounds. Heat content of potassium sulfide from 298 to 1260.K. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(4):1277–1281, 1968.
- [64] T. W. Ebbesen and H. Hiura. Graphene in 3-dimensions: Towards graphite origami. *Advanced Materials*, 7(6):582–586, 1995.
- [65] A. El-Barbary. Structure and energetics of the vacancy in graphite. *Physical Review B*, 68(14), 2003.
- [66] A.S. El-Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde, and C. Trautmann. Study of heavy-ion induced modifications in BaF₂ and LaF₃ single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 218:492–497, 2004.

- [67] J. Feng, L. Qi, J. Huang, and J. Li. Geometric and electronic structure of graphene bilayer edges. *Physical Review B*, 80(16), 2009.
- [68] O. B. Firsov. A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy in atomic collisions. *Sov. Phys.-JETP*, 36(9):1076–80, 1959.
- [69] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker. Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids. *Journal of Applied Physics*, 36(11):3645, 1965.
- [70] G. Somogyi and S.A. Szalay. Track-diameter kinetics in dielectric track detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 109(2):211–232, 1973.
- [71] A. K. Geim. Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):851–862, 2011.
- [72] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [73] J. W. González, M. Pacheco, P. Orellana, L. Brey, and L. Chico. Electronic transport of folded graphene nanoribbons. *Solid State Communications*, 152(15):1400–1403, 2012.
- [74] H. Hattab, A. T. N’Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. zu Meyer Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen. Growth temperature dependent graphene alignment on Ir(111). *Applied Physics Letters*, 98(14):141903, 2011.
- [75] X. He, J. Tan, H. Bu, H. Zhang, and M. Zhao. The roles of π electrons in the electronic structures and optical properties of graphyne. *Chinese Science Bulletin*, 57(23):3080–3085, 2012.
- [76] H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, and T. Takada. Role of sp^3 defect structures in graphite and carbon nanotubes. *Nature*, 367(6459):148–151, 1994.
- [77] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1):013705, 2007.
- [78] M. Huisinga, M. Reichling, and E. Matthias. Ultraviolet photoelectron spectroscopy and photoconductivity of CaF_2 . *Physical Review B*, 55(12):7600–7605, 1997.

- [79] W. S. Hummers and R. E. Offeman. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6):1339, 1958.
- [80] IBM. IBMscientists demonstrate world’s fastest graphene transistor.
- [81] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams. Atomic Structure of Graphene on SiO₂. *Nano Letters*, 7(6):1643–1648, 2007.
- [82] M. Jakšić, I. Bogdanović Radović, M. Bogovac, V. Desnica, S. Fazinić, M. Karlušić, Z. Medunić, H. Muto, Ž. Pastuović, Z. Siketić, N. Skukan, and T. Tadić. New capabilities of the Zagreb ion microbeam system: Nuclear Microprobe Technology and Applications (ICNMTA2006) and Proton Beam Writing (PBW II) 10th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications and 2nd International Workshop on Proton Beam Writing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 260(1):114–118, 2007.
- [83] J.C. Shelton, H.R. Patil, and J.M. Blakely. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition. *Surface Science*, 43(2):493–520, 1974.
- [84] J. Jensen, A. Dunlop, and S. Della-Negra. Microscopic observations of metallic inclusions generated along the path of MeV clusters in CaF₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 146(1-4):399–404, 1998.
- [85] K. John and U. Thiele. Kletternde Tropfen. *Physik Journal*, 12(2), 2013.
- [86] M. Karlusić, S. Akcöltekin, O. Osmani, I. Monnet, H. Lebius, M. Jakšić, and M. Schleberger. Energy threshold for the creation of nanodots on SrTiO₃ by swift heavy ions. *New Journal of Physics*, 12(4):043009, 2010.
- [87] S. Keller, T. Löchte, B. Dippel, and B. Schrader. Quality control of food with near-infrared-excited Raman spectroscopy. *Fresenius’ journal of analytical chemistry*, 346(6-9):863–867, 1993.
- [88] N. Khalfaoui, M. Görlich, C. Müller, M. Schleberger, and H. Lebius. Latent tracks in CaF₂ studied with atomic force microscopy in air and in vacuum. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 245:246, 2006.

-
- [89] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, and J. N. Coleman. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small*, 6(7):864–871, 2010.
- [90] K. Kim, V. I. Artyukhov, W. Regan, Y. Liu, M. F. Crommie, B. I. Yakobson, and A. Zettl. Ripping Graphene: Preferred Directions. *Nano Letters*, 12(1):293–297, 2012.
- [91] K. Kim, H. J. Lee, C. Lee, S. K. Lee, H. Jang, J. H. Ahn, H. Kim, and H. J. Lee. Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant. *ACS Nano*, 5(6):5107–5114, 2011.
- [92] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, Ph. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230):706–710, 2009.
- [93] S. Klaumünzer. Ion tracks in quartz and vitreous silica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 225(1-2):136–153, 2004.
- [94] S. Klaumünzer. Thermal-spike models for ion track physics: A critical examination. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 52:293, 2006.
- [95] B. Köhler. Präparation und Charakterisierung von Graphen-Schichten. Master's thesis, März 2009.
- [96] Korth Kristalle, 15.02.2013.
- [97] A. Krashenninnikov, Y. Miyamoto, and D. Tománek. Role of Electronic Excitations in Ion Collisions with Carbon Nanostructures. *Physical Review Letters*, 99(1), 2007.
- [98] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [99] M. Lafkioti. *Untersuchung der 2D Transporteigenschaften von Graphen auf hydrophobem Substrat*. PhD thesis, Fakultät Mathematik und Physik, Stuttgart, 2011.
- [100] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [101] N. J. Lee, J. W. Yoo, Y. J. Choi, C. J. Kang, D. Y. Jeon, D. C. Kim, S. Seo, and H. J. Chung. The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 95(22):222107, 2009.

- [102] A. Lehmann, G. König, and K. H. Rieder. Water adsorption on perfect CaF_2 (111) studied with He scattering: Experimental evidence for ordering of nanoclusters. *Physical Review Letters*, 73(23):3125–3128, 1994.
- [103] A. Lehmann, G. König, and K. H. Rieder. He-diffraction study of defect correlated water adsorption on the CaF_2 (111) surface. *Chemical Physics Letters*, 235(1–2):65–68, 1995.
- [104] L. X. Li, R. P. Liu, Z.W. Chen, Q. Wang, M. Z. Ma, Q. Jing, G. Li, and Y. Tian. Tearing, folding and deformation of a carbon-carbon sp^2 -bonded network. *Carbon*, 44(8):1544–1547, 2006.
- [105] J. Lindhard and M. Scharff. Energy Dissipation by Ions in the kev Region. *Phys. Rev*, 124(1):128–130, 1961.
- [106] J. Lindhard, M. Scharff, and H.E Schiott. Range concepts and heavy ion ranges. *Mat.- Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, page 33:14, 1963.
- [107] J. Liu, C. Trautmann, C. Müller, and R. Neumann. Graphite irradiated by swift heavy ions under grazing incidence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 193(1–4):259–264, 2002.
- [108] B. A. Lopez, D. J. Campos, B. G. Sumpter, D. L. Baptista, T. Hayashi, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, C. A. Achete, M. Terrones, and V. Meunier. Geometric and Electronic Structure of Closed Graphene Edges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(15):2097–2102, 2012.
- [109] X. Lu, M. Yu, and S. R. Ruoff. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, 10(1-4):269–272, 1999.
- [110] M. Lusk and L. Carr. Nanoengineering Defect Structures on Graphene. *Physical Review Letters*, 100(17), 2008.
- [111] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. E. Schaefer, and A. Seeger. High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals. *Philosophical Magazine A*, 40(5):701–728, 1979.
- [112] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009.

- [113] S. Mathew, T. K. Chan, D. Zhan, K. Gopinadhan, A.-R. Barman, M. B. H. Breese, S. Dhar, Z. X. Shen, T. Venkatesan, and John T. L. Thong. Mega-electron-volt proton irradiation on supported and suspended graphene: A Raman spectroscopic layer dependent study. *Journal of Applied Physics*, 110(8):084309, 2011.
- [114] S. Mathew, T. K. Chan, D. Zhan, K. Gopinadhan, A.-R. Barman, M. B. H. Breese, S. Dhar, Z. X. Shen, T. Venkatesan, and John T. L. Thong. The effect of layer number and substrate on the stability of graphene under MeV proton beam irradiation. *Carbon*, 49(5):1720–1726, 2011.
- [115] N. Medvedev, A. Volkov, N. Shcheblanov, and B. Rethfeld. Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics. *Physical Review B*, 82(12), 2010.
- [116] A. Meftah, F. Brisard, J. Costantini, M. Hage-Ali, J. Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde. Swift heavy ions in magnetic insulators: A damage-cross-section velocity effect. *Physical Review B*, 48(2):920–925, 1993.
- [117] F. Meinerzhagen. Elektrische Eigenschaften von Graphen-Proben. Master’s thesis, 2011.
- [118] F. Membrey, A. Chambaudet, M. Fromm, and R. Saouli. Track etching model for normal incident heavy ion recording in isotropic dielectric detectors. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 17(3):183–190, 1990.
- [119] S. Mikhailov. *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. InTech, 2011.
- [120] K. Miura, T. Yamada, M. Ishikawa, and S. Okita. Apparent contrast of molecularly thin films of water at ionic crystal surfaces. *Applied Surface Science*, 140(3–4):415–421, 1999.
- [121] B. M. Mogilevskii, V. N. Romanov, V. F. Tumpurova, and A. F. Chudnovskii. Effect of lattice oxygen on thermal and electrical properties of fluorite. *Journal of Engineering Physics*, 30(3):318–321, 1976.
- [122] S. Mohan, K. Navjeet, and S. Lakhwant. Morphology of heavy ions irradiated mica. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(12):1180–1188, 2010.
- [123] T. Mohanty, N. C. Mishra, F. Singh, U. Tiwari, and D. Kanjilal. Swift heavy ion irradiation induced modifications in sapphire: Atomic Collisions in Solids -

- ICACS20. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 212(0):179–183, 2003.
- [124] D. V. Morgan and L. T. Chadderton. Fission fragment tracks in semiconducting layer structures. *Philosophical Magazine*, 17(150):1135–1143, 1968.
- [125] A. Mozumder. Track-core radius of charged particles at relativistic speed in condensed media. *The Journal of Chemical Physics*, 60(3):1145, 1974.
- [126] V. Nam Do, V. Hung Nguyen, P. Dollfus, and A. Bournel. Electronic transport and spin-polarization effects of relativisticlike particles in mesoscopic graphene structures. *Journal of Applied Physics*, 104(6):063708, 2008.
- [127] R. Neumann. Scanning probe microscopy of ion-irradiated materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1-4):42–55, 1999.
- [128] K. S. Novoselov. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [129] K. S. Novoselov. Graphen: Materialien im Flachland (Nobel- Aufsatz). *Angewandte Chemie*, 123(31):7123–7141, 2011.
- [130] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Murozov, D. Jhang, J. Zhang, S.V. Dubanos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [131] O. Ochedowski, S. Akcöltekin, B. Ban-d’Etat, H. Lebius, and M. Schleberger. Detecting swift heavy ion irradiation effects with graphene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 314:18–20, 2013.
- [132] O. Osmani. *Irradiation effects of swift heavy ions on matter*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Oktober 2011.
- [133] O. Osmani, A. Duvenbeck, E. Akcöltekin, R. Meyer, H. Lebius, and M. Schleberger. Calculation of electronic stopping power along glancing swift heavy ion tracks in perovskites using ab initio electron density data. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(31):315001, 2008.
- [134] B. Partoens and F. Peeters. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B*, 74(7), 2006.

- [135] N. Patra, B. Wang, and P. Kral. Nanodroplet Activated and Guided Folding of Graphene Nanostructures. *Nano Letters*, 9(11):3766–3771, 2009.
- [136] H. Paulus. *Modifikation von Halbmetall- und Halogenid-Dünnschichtsystemen durch Hochenergie Ionenbestrahlung*. PhD thesis, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2007.
- [137] Hugh O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing, and applications*. Noyes Publications, Park Ridge and N.J. and U.S.A., 1993.
- [138] M.T. Robinson. Computer simulation studies of high-energy collision cascades. *Nucl. Instr. Meth. B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 67(1-4):396–400, 1992.
- [139] T. Roll, M. Meier, S. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius, and M. Schleberger. Conductive nanodots on the surface of irradiated CaF_2 . *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2(5):209–211, 2008.
- [140] H.-V Roy, C. Kallinger, and K. Sattler. Study of single and multiple foldings of graphitic sheets. *Surface Science*, 407(1–3):1–6, 1998.
- [141] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki. TiO_2 -Nanoröhren: Synthese und Anwendungen. *Angewandte Chemie*, 123(13):2956–2995, 2011.
- [142] R. Salzer, G. Steiner, H. H. Mantsch, J. Mansfield, and E. N. Lewis. Infrared and Raman imaging of biological and biomimetic samples. *Fresenius’ journal of analytical chemistry*, 366(6-7):712–716, 2000.
- [143] M. Sammakorpi, A. Krashennnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, and K. Kaski. Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects. *Physical Review B*, 70(24), 2004.
- [144] C. Schafhaeuti. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. *Journal für Praktische Chemie*, 21(1):129–157, 1840.
- [145] G. Schiwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiel, and P. L. Grande. Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 225(1-2):4–26, 2004.

- [146] G. Schiwietz, G. Xiao, E. Luderer, and P. L. Grande. Auger electrons from ion tracks. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164–165(0):353–364, 2000.
- [147] F. Seitz and J. Koehler. Displacement of Atoms during Irradiation. *Solid State Physics*, (2):305, 1956.
- [148] E. C. H. Silk and R. S. Barnes. Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. *Philosophical Magazine*, 4(44):970–972, 1959.
- [149] M. Sklodowska-Curie. Sur la penetration des rayons de Becquerel non deviables par le champ magnetique. *Comp Rend Acad Sci*, 130:76–79, 1900.
- [150] J. Slonczewski and P. Weiss. Band Structure of Graphite. *Physical Review*, 109(2):272–279, 1958.
- [151] B. W. Smith and D. E. Luzzi. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 90(7):3509, 2001.
- [152] S. M. Song and B. J. Cho. Investigation of interaction between graphene and dielectrics. *Nanotechnology*, 21(33):335706, 2010.
- [153] C. Srinivasan. Graphene - Mother of all graphitic materials. *Current Science*, 92(10), 2007.
- [154] V. M. Starov and M. G. Velarde. Surface forces and wetting phenomena. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(46):464121, 2009.
- [155] T. Steinbach. *Ionenstrahlinduzierte Strukturmodifikationen in amorphem Germanium*. PhD thesis, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 2012.
- [156] O. B. Stetzer. *Spaltspuranalyse von Uranoxidpartikeln*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2001.
- [157] E. Stolyarova, D. Stolyarov, K. Bolotin, S. Ryu, L. Liu, K. T. Rim, M. Klima, M. Hybertsen, I. Pogorelsky, I. Pavlishin, K. Kusche, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, V. Yakimenko, and G. Flynn. Observation of Graphene Bubbles and Effective Mass Transport under Graphene Films. *Nano Letters*, 9(1):332–337, 2009.

- [158] T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J.C. Hemminger, and G. Comsa. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science*, 264(3):261–270, 1992.
- [159] Z. Tang, M. Hasegawa, T. Shimamura, Y. Nagai, T. Chiba, Y. Kawazoe, M. Takenaka, E. Kuramoto, and T. Iwata. Stable Vacancy Clusters in Neutron-Irradiated Graphite: Evidence for Aggregations with a Magic Number. *Physical Review Letters*, 82(12):2532–2535, 1999.
- [160] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour. Thermal spike model in the electronic stopping power regime. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126(1):201–206, 1993.
- [161] B. Trauzettel. Von Graphit zu Graphen. *Physik Journal 6*, (7):39–44, 2007.
- [162] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 90(12):6156, 2001.
- [163] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, and A. van Tooren. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surface Science*, 48(2):463–472, 1975.
- [164] P. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [165] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Applied Physics Letters*, 74(25):3803, 1999.
- [166] Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, and M. Toulemonde. The S_e sensitivity of metals under swift- heavy-ion irradiation: A transient thermal process. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(34):6733–6750, 1994.
- [167] E. Wiberg and N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 101 edition, 1995.
- [168] Y. Wu, J. T. Mayer, E. Garfunkel, and T. E. Madey. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Water Adsorption on BaF₂ (111) and CaF₂ (111) Surfaces. *Langmuir*, 10(5):1482–1487, 1994.
- [169] Y. E. Xie, Y. P. Chen, and J. X. Zhong. Electron transport of folded graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, 106(10):103714, 2009.

- [170] K. Xu, P. Cao, and J. R. Heath. Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions. *Science*, 329(5996):1188–1191, 2010.
- [171] D. A. Young. Etching of Radiation Damage in Lithium Fluoride. *Nature*, 182(4632):375–377, 1958.
- [172] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, The Royal Society, London(95):65–87, 1805.
- [173] J. Zhang, J. Xiao, X. Meng, C. Monroe, Y. Huang, and J. M. Zuo. Free Folding of Suspended Graphene Sheets by Random Mechanical Stimulation. *Physical Review Letters*, 104(16), 2010.
- [174] S. Zhang, S. Mielke, R. Khare, D. Troya, R. Ruoff, G. Schatz, and T. Belytschko. Mechanics of defects in carbon nanotubes: Atomistic and multiscale simulations. *Physical Review B*, 71(11), 2005.
- [175] Y. Zheng and T. Ando. Hall conductivity of a two-dimensional graphite system. *Physical Review B*, 65(24), 2002.
- [176] Y. Zheng, N. Wei, Z. Fan, L. Xu, and Z. Huang. Mechanical properties of grafold: a demonstration of strengthened graphene. *Nanotechnology*, 22(40):405701, 2011.
- [177] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler. *SRIM, the stopping and range of ions in matter*. SRIM Co, 2008.
- [178] J. Zink, J. Reif, and E. Matthias. Water adsorption on (111) surfaces of BaF₂ and CaF₂. *Physical Review Letters*, 68(24):3595–3598, 1992.

Im Rahmen der Doktorarbeit veröffentliche Arbeiten

1. E. Akcöltekin, S. Akcöltekin, O. Osmani, A. Duvenbeck, H. Lebius, and M. Schleberger
Swift heavy ion irradiation of SrTiO_3 under grazing incidence.
New Journal of Physics **10** (2008) 053007
2. S. Akcöltekin, M. El Kharrazi, B. Köhler, A. Lorke, and M. Schleberger
Graphene on insulating crystalline substrates.
Nanotechnology **20** (2009) 155601
3. T. Roll, M. Meier, S. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius, and M. Schleberger
Conductive nanodots on the surface of irradiated CaF_2 .
Physica status solidi (RRL) **2** (2009) 209
4. M. Karlusić, S. Akcöltekin, O. Osmani, I. Monnet, H. Lebius, M. Jaksić, and M. Schleberger
Energy threshold for the creation of nanodots on SrTiO_3 by swift heavy ions.
New Journal of Physics **12** (2009) 043009
5. S. Akcöltekin, I. Alzaher, B. Ban d'Etat, T. Been, P. Boduch, A. Cassimi, H. Hijazi, H. Lebius, B. Manil, J.M. Ramillon, H. Rothard, M. Schleberger, and E.F. da Silveira
AODO: Secondary ion emission and surface modification.
Nucl. Instr. Meth. B **267** (2009) 649-651
6. S. Akcöltekin, T. Roll, E. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius, and M. Schleberger
Enhanced susceptibility of CaF_2 to adsorption due to ion irradiation.
Nucl. Instr. Meth. B **267** (2009) 683
7. S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, T. Roll, H. Lebius, and M. Schleberger
Patterning of insulating surfaces by electronic excitation.
Nucl. Instr. Meth. B **267** (2009) 1386

8. S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, M. Schleberger, and H. Lebius
Scanning probe microscopy investigation of nanostructured surfaces induced by swift heavy ions.
Journal of Vacuum Science & Technology B **27** (2009) 944
9. S. Akcöltekin, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet., I. Alzaher, , B. Ban d'Etat, H. Lebius, and M. Schleberger
Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions.
APL **98** (2011) 103103
10. H. Bukowska, F. Meinerzhagen, S. Akcöltekin, O. Ochedowski, M. Neubert, V. Buck, and M. Schleberger
Raman spectra of graphene exfoliated on insulating crystalline substrates.
New Journal of Physics **13** (2011) 063018
11. O. Ochedowski, S. Akcöltekin, B. Ban d'Etat, H. Lebius, and M. Schleberger
Detecting swift heavy ion irradiation effects with graphene.
Nucl. Instr. Meth. B **314** (2013) 18

Dankeschön!

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Marika Schleberger, meiner Chefin, für die Betreuung des Promotionsvorhabens und die damit verbundene Diskussionsbereitschaft bedanken. Sie hat mir die Möglichkeit zu dieser interessanten Promotion in ihrer Arbeitsgruppe gegeben und ermöglicht, als eine ihrer Mitarbeiter an einem spannenden Thema zu arbeiten. Neben all der umfassenden kompetenten Betreuung möchte ich an dieser Stelle besonders erwähnen, dass ich mich in ihrer Arbeitsgruppe immer sehr wohl gefühlt habe.

Prof. Dr. Horn-von Hoegen danke ich freundlich für die Übernahme des Zweitgutachtens über die vorliegende wissenschaftliche Abhandlung.

Für die Unterstützung während den Strahlzeiten am Ganil in Caen möchte ich mich bei Isabelle Monet und Henning Lebius bedanken. Vor allem danke ich Henning Lebius für seine hilfreichen Anregungen und Ideen.

Mein Dank geht an die gesamte AG Schleberger. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle Christian Haake, Orkhan Osmani, Mourad El Kharazzi, Hanna Bukowska und Valentin Sokolowski. Bedanken möchte ich mich auch bei Manuela Wahl, die für alles eine Lösung hat. Miriam Klussman danke ich für ihre Kollegialität und die freundliche Arbeitsatmosphäre und für die Korrekturvorschläge der Arbeit.

Frau M. Dunke für die Organisation der hervorragenden SFB-Workshops, hilfreiche Anregungen und Gespräche.

An dieser Stelle möchte ich auch meinen Freunden danken für allerlei Dinge, für die man sich sonst vielleicht nicht bedankt. Hatice und Özgür danke ich für die wertvolle Freundschaft und Korrekturvorschläge dieser Arbeit. Lucia danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Einen besonderen Dank möchte ich meinen Eltern und Geschwister aussprechen, die mich immer wieder unterstützt haben. Sie waren immer für mich da, wenn ich sie gebraucht habe. Ihr seid aus meinem Leben nicht wegzudenken und bedeutet mir mehr als Ihr vielleicht denkt.

Zuletzt möchte Ender danken. Sein geduldiges Verständnis und Seine liebevolle Unterstützung haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Danke, dass du immer für mich da warst. Ich liebe Dich.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die verwendeten Hilfsmittel und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Betreuung durch Frau Prof. Dr. Marika Schleberger im Fachbereich Physik an der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Duisburg, 2014

Sevilay Akçöltekin

